

**Evaluación de materiales bioadsorbentes modificados térmicamente en la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales de la ciudad de Barranquilla**

**Angy Lorena Díaz Tequia**

**Elena Patricia Rodelo Chamorro**



**Corporación Universidad de la Costa - CUC**

**Departamento de Civil y Ambiental**

**Programa de Ingeniería Ambiental**

**Barranquilla, Atlántico**

**2019**

**Evaluación de materiales bioadsorbentes modificados térmicamente en la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales de la ciudad de Barranquilla**

**Angy Lorena Díaz Tequia**

**Elena Patricia Rodelo Chamorro**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:**

**Ingeniero Ambiental**

**Director:**

**Andrea Liliana Moreno Ríos**

**Magister en Ingeniería Química**

**Codirector:**

**Rubén Darío Cantero Rodelo**

**Magister en Ciencias Ambientales**

**Corporación Universidad de la Costa - CUC**

**Departamento de Civil y Ambiental**

**Programa de Ingeniería Ambiental**

**Barranquilla, Atlántico**

**2019**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

---

**Presidente del Jurado**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

---

Barranquilla, 14 de Junio de 2019.

### **Dedicatoria**

A Dios por otorgarme la vida, de igual forma a mis padres Amparo y Antonio por creer en mí y apostar en mi carrera profesional, que, aunque no fue fácil, siempre estuvieron allí para apoyarme y poder alcanzar la meta, que también es de ellos. A mi hermana, que con sus locuras siempre fue un motor esencial para querer superarme día a día y así poder ofrecerle el mejor ejemplo de disciplina y constancia.

A mi compañera de tesis, que más que una compañera es una amiga que me regalo la vida y agradezco que me acompañara en este sueño de investigación, que, aunque se presentaron varios obstáculos, nunca desfalleció y estuvo allí conmigo.

Por último, y no menos importante, a nuestro tutores por confiar en nosotras y entregarnos la posibilidad de ser partícipes en el proyecto de investigación, pues con su dedicación y pasión hemos logrado cumplir con uno de los primeros escalones que nos guiaran a nuestros sueños profesionales.

*Angy Lorena Díaz Tequia.*

### **Dedicatoria**

A Dios por darme la vida, los medios y la sabiduría necesaria para llevar a buen término el presente proyecto de grado, a mis padres, Elena Chamorro y Pedro Rodelo, por ser los pilares fundamentales durante mi formación personal y apoyarme para realizar mis estudios.

A mi compañera de tesis, Angy Díaz Tequia, por su paciencia y apoyo incondicional para el desarrollo del proyecto, y a nuestros directores, Andrea Moreno Ríos y Rubén Cantero Rodelo, por guiarnos con sus conocimientos durante todo el proceso efectuado.

De igual forma, dedico esta investigación a los compañeros que participaron continuamente durante la ejecución de los experimentos, para alcanzar conjuntamente este gran logro y poder culminar una de las etapas más importantes en nuestra vidas.

*Elena Patricia Rodelo Chamorro.*

*“Encomienda a Jehová tus obras, Y  
tus pensamientos serán afirmados.”*

*Proverbios 16: 3.*

### Agradecimientos

Agradecemos a Dios por todas las bendiciones y la fortaleza que nos ha brindado para desarrollar el proyecto de grado, a la profesora Andrea Moreno Ríos por indicarnos el mejor camino en el desarrollo del proceso investigativo y al profesor Rubén Cantero Rodelo por la ayuda brindada para adquirir las herramientas indispensables en la obtención de resultados.

Agradecemos al profesor Euler Gallego Cartagena por orientarnos para llevar a cabo el proyecto de grado y a las personas encargadas de los Laboratorios de Química Ambiental y del Centro de Investigaciones en Tecnologías Ambientales (CITA), Ana Villalobos y Erika Arbeláez, por su colaboración durante las actividades desarrolladas.

Asimismo, agradecemos a todos los profesores y compañeros que nos aconsejaron para enfrentar los obstáculos que se presentaron en el transcurso de la investigación y para realizar un buen trabajo que nos permitiera formarnos como profesionales.

Finalmente, agradecemos a la Universidad de la Costa por facilitar los medios necesarios para cumplir con nuestros estudios de pregrado y por financiar el presente trabajo de investigación perteneciente al proyecto Index denominado “*Desarrollo de un sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas mediante la implementación de filtración múltiple con material bioadsorbente y microalgas*”, con código INV.1106-01-016-11.

*Angy Lorena Díaz Tequia y Elena Patricia Rodelo Chamorro.*

### Resumen

En el presente trabajo se evaluaron conchas de almeja (*Polymesoda* sp.), de ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y roca coralina (Coquina) como materiales bioadsorbentes para la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales. Los bioadsorbentes fueron llevados a tamaños de 1.18 y 2.36 mm, modificados térmicamente a temperaturas entre 120 y 1000°C, y sus propiedades texturales y elementales fueron analizadas por diferentes técnicas de caracterización, en las cuales presentaron características macroporosas, como principal compuesto el  $\text{CaCO}_3$ , así como descomposición a temperaturas superiores a 600°C en  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ . Se realizaron montajes a escala de laboratorio utilizando 0.3 L de agua residual y cada material en concentraciones de 8 y 12 g/L, bajo agitación continua. Se obtuvo como mejor material la coquina modificada a 400°C en concentración de 8 g/L, con porcentajes de remoción superiores al 30% en  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_3$ , y 11% en  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_4$ . Estas condiciones fueron usadas a escala piloto en un reactor tipo Batch, obteniendo porcentajes de remoción mayores al 45% en  $\text{NO}_3$ , 24% en  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_2$ , y 12% en  $\text{SO}_4$  en la 5 hora de medición. Adicionalmente, el material procedente del reactor se reutilizó después de ser tratado a 120°C y se encontró una remoción superior al 90% en  $\text{PO}_4$  y P. Los resultados permitieron concluir que la coquina modificada a 400°C es viable para la remoción de nutrientes, en un sistema de tratamiento terciario acoplado a un reactor tipo Batch con lecho fijo.

**Palabras clave:** adsorción, conchas de almeja, conchas de ostra, roca coquina, tratamiento de aguas residuales

### Abstract

In the present work clamshells (*Polymesoda* sp.), oyster shells (*Crassostrea rhizophorae*) and coral rock (Coquina) were evaluated as bioadsorbent materials for the removal of nutrients presents in municipal wastewater. The bioadsorbents were brought to sizes of 1.18 and 2.36 mm, thermally modified at temperatures between 120 and 1000°C, and their textural and elementals properties were analyzed by different characterization techniques, in which they presented macroporous characteristics, as main compound  $\text{CaCO}_3$ , as well as decomposition at temperatures higher than 600°C in  $\text{CaO}$  and  $\text{CO}_2$ . Mounts were made at laboratory scale using 0.3 L of wastewater and each material in concentrations of 8 and 12 g/L, under continuous agitation. It was obtained as the best material the modified coquina at 400°C in a concentration of 8 g/L, with removal percentages higher than 30% in  $\text{PO}_4$ , P and  $\text{NO}_3$ , and 11% in  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_4$ . These conditions were used on a pilot scale in a Batch reactor, obtaining removal percentages higher than 45% in  $\text{NO}_3$ , 24% in  $\text{PO}_4$ , P and  $\text{NO}_2$ , and 12% in  $\text{SO}_4$  in the 5 hour measurement. Additionally, the material from the reactor was reused after being treated at 120°C and a higher than 90% removal was found in  $\text{PO}_4$  and P. The results allowed to conclude that the modified coquina at 400°C is viable for the removal of nutrients, in a tertiary treatment system coupled to a Batch reactor with a fixed bed.

**Key words:** adsorption, clamshells, oyster shells, coquina rock, wastewater treatment



## Contenido

|   |    |
|---|----|
| Lista de tablas y figuras .....                                       | 12 |
| Introducción .....  | 15 |
| 1. Planteamiento del problema .....                                   | 18 |
| 2. Justificación .....  | 21 |
| 3. Objetivos.....   | 23 |
| 3.1 General .....   | 23 |
| 3.2 Específicos .....   | 23 |
| 4. Antecedentes.....  | 24 |
| 5. Marco teórico.....   | 29 |
| 5.1 Aguas residuales municipales .....                                | 29 |
| 5.2 Nutrientes en aguas residuales municipales .....                  | 30 |
| 5.2.1 Fósforo (P). .....  | 30 |
| 5.2.2 Nitratos (NO <sub>3</sub> ) y nitritos (NO <sub>2</sub> ).....  | 31 |
| 5.2.3 Sulfatos (SO <sub>4</sub> ). .....                              | 31 |
| 5.3 Sistemas de tratamiento de las aguas residuales municipales ..... | 32 |
| 5.3.1 Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR).....             | 33 |
| 5.3.1.1 EDAR El Pueblo. ....  | 36 |
| 5.3.2 Reactor tipo Batch.....   | 37 |
| 5.4 Adsorción .....   | 37 |
| 5.4.1 Técnicas empleadas para la caracterización del adsorbente. .... | 38 |
| 5.4.1.1 Análisis de área superficial y porosidad (BET). ....          | 38 |
| 5.4.1.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX). ....                 | 39 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 5.4.1.3 | Análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)..... | 40 |
| 5.4.1.4 | Análisis termogravimétrico (TGA). ....  | 41 |
| 5.4.2   | Materiales bioadsorbentes.....  | 41 |
| 5.4.2.1 | Almeja (Polymesoda).....  | 41 |
| 5.4.2.2 | Ostra (Crassostrea rhizophorae). ....   | 42 |
| 5.4.2.3 | Roca coralina (Coquina).....  | 43 |
| 6.      | Marco legal .....   | 44 |
| 6.1     | Normativa internacional.....  | 44 |
| 6.1.1   | Decreto No. 90 de 2001. ....  | 44 |
| 6.1.2   | Decreto No. 883 de 2005. ....   | 44 |
| 6.1.3   | Resolución CONAMA No. 357 de 2005. ....                                       | 44 |
| 6.1.4   | Decreto No. 21 de 2017. ....  | 45 |
| 6.2     | Normativa nacional .....  | 45 |
| 6.2.1   | Resolución No. 0631 de 2015.....  | 45 |
| 6.2.2   | Decreto No. 1076 de 2015. ....  | 46 |
| 6.2.3   | Resolución No. 0689 de 2016.....  | 46 |
| 6.2.4   | Resolución No. 0330 de 2017.....  | 46 |
| 7.      | Diseño metodológico .....   | 48 |
| 7.1     | Tipo de investigación y alcance .....   | 48 |
| 7.2     | Recolección de los materiales y obtención del agua residual municipal .....   | 48 |
| 7.3     | Fase I: Preparación de los materiales bioadsorbentes .....                    | 49 |
| 7.4     | Fase II: Análisis de los materiales bioadsorbentes .....                      | 51 |
| 7.4.1   | Análisis de BET. ....   | 52 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 7.4.2  | Análisis de DRX. ....   | 52  |
| 7.4.3  | Análisis de FTIR. ....  | 52  |
| 7.4.4  | Análisis TGA. ....  | 53  |
| 7.5    | Fase III: Pruebas de remoción de nutrientes ....                      | 53  |
| 7.5.1  | Pruebas a escala de laboratorio en condiciones simuladas. ....        | 53  |
| 7.5.2  | Pruebas a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo. .... | 56  |
| 8.     | Resultados y discusión. ....  | 59  |
| 8.1    | Análisis de los materiales bioadsorbentes ....                        | 59  |
| 8.1.1  | Análisis de BET. ....   | 59  |
| 8.1.2  | Análisis de DRX. ....   | 61  |
| 8.1.3  | Análisis de FTIR. ....  | 62  |
| 8.1.4  | Análisis TGA ....   | 64  |
| 8.2    | Evaluación de la remoción de nutrientes. ....                         | 66  |
| 8.2.1  | Pruebas a escala de laboratorio en condiciones simuladas. ....        | 66  |
| 8.2.2  | Pruebas a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo. .... | 76  |
| 9.     | Conclusiones. ....  | 83  |
| 10.    | Recomendaciones ....  | 86  |
| 11.    | Referencias. ....   | 88  |
| Anexos | .....   | 104 |

**Lista de tablas y figuras****Tablas**

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1. Componentes de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.....   | 34  |
| Tabla 2. Montajes desarrollados en condiciones simuladas .....   | 54  |
| Tabla 3. Área superficial BET de los materiales analizados .....   | 60  |
| Tabla 4. Bandas de adsorción de las muestras modificadas y sin modificar .....   | 64  |
| Tabla 5. Comparación de las concentraciones obtenidas con los límites máximos establecidos en las normas internacionales .....   | 79  |
| Tabla 6. Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Pb3 .....  | 105 |
| Tabla 7. Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Cb3 .....  | 106 |
| Tabla 8. Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Rb3 .....  | 106 |
| Tabla 9. Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando la muestra Rb3..... | 107 |
| Tabla 10. Datos promedio obtenidos en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Rb3 reutilizada, procedente del reactor .....                          | 108 |
| Tabla 11. Variables estadísticas utilizadas para el análisis de los datos y cálculo del caudal ....  | 109 |
| Tabla 12. Análisis estadístico básico de las concentraciones obtenidas durante las pruebas realizadas a escala de laboratorio.....   | 111 |
| Tabla 13. Análisis estadístico básico de las concentraciones obtenidas durante las pruebas realizadas a escala de laboratorio.....   | 112 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 14. Análisis estadístico básico de las concentraciones obtenidas durante las pruebas realizadas a escala piloto en el reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando Rb3..... | 113 |
|--|-----|

## Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Diagrama de flujo del tratamiento realizado en una EDAR.....  | 35 |
| Figura 2. EDAR El Pueblo, ubicada en las coordenadas 10°58'09.53" N y 74°50'54.75" O.....   | 36 |
| Figura 3. Clasificación de las isothermas de adsorción .....  | 39 |
| Figura 4. Difracción de rayos x con un cristal, Ley de Bragg .....  | 40 |
| Figura 5. Diagrama de flujo de la Fase I: Preparación de los materiales bioadsorbentes.....   | 50 |
| Figura 6. Diagrama de flujo de la Fase II: Análisis de los materiales bioadsorbentes .....  | 51 |
| Figura 7. Diagrama de flujo de la Fase III: Pruebas de remoción de nutrientes.....  | 58 |
| Figura 8. Isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77°K de las muestras de almeja, ostra y roca sin modificar y modificadas .....                                  | 59 |
| Figura 9. Difractogramas de las muestras Pb0 (a), Pb3 (b), Cb0 (c), Cb3 (d), Rb0 (e) y Rb3 (f) .....  | 62 |
| Figura 10. Espectros FTIR de las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c) .....  | 63 |
| Figura 11. Termogramas de las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c) .....   | 65 |
| Figura 12. Porcentajes de remoción obtenidos en los montajes a escala de laboratorio con las muestras Ra3 con 8 g/L (a), Ra4 con 12 g/L (b) y Rb2 con 12 /L (c) ..... | 68 |
| Figura 13. Porcentajes de remoción obtenidos en los montajes a escala de laboratorio con las muestras Rb0 (a), Rb1 (b), Rb2 (c) y Rb4 (d) .....                       | 70 |
| Figura 14. Porcentajes de remoción obtenidos en los montajes a escala de laboratorio con las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c) .....                                | 72 |
| Figura 15. Porcentajes de remoción obtenidos en el montaje realizado a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando Rb3 .....                    | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 16. Porcentajes de remoción obtenidos en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Rb3 reutilizada.....   | 80  |
| Figura 17. Materiales bioadsorbentes, conchas de almeja, de ostra y roca coralina respectivamente.....   | 104 |
| Figura 18. Preparación de los materiales bioadsorbentes, trituración, tamizaje y recolección ..  | 104 |
| Figura 19. Montajes realizados a escala de laboratorio durante el proyecto (izquierda) y pruebas con las muestras modificadas a 800°C y 1000°C (derecha) .....   | 104 |
| Figura 20. Montaje realizado a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando la muestra Rb3 .....  | 105 |
| Figura 21. Comportamiento de las concentraciones ( $C/C_0$ ) de los parámetros evaluados durante los montajes realizados a escala de laboratorio con las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c)....               | 107 |
| Figura 22. Comportamiento de las concentraciones ( $C/C_0$ ) de los parámetros evaluados durante el montaje realizado a escala piloto en el reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando la muestra Rb3 ..... | 108 |
| Figura 23. Comportamiento de las concentraciones ( $C/C_0$ ) de los parámetros evaluados durante los montajes realizados a escala de laboratorio con la muestra Rb3 reutilizada .....                          | 109 |

## Introducción

El incremento progresivo en el uso de agua durante las diferentes actividades domésticas, comerciales e industriales, y su vertimiento como agua residual a los sistemas de alcantarillado, ha dado pie a la formulación de políticas y sistemas que permitan regular las condiciones de la misma y reducir la carga contaminante transportada a los cuerpos de agua superficiales (DNP, 2018). Sin embargo, las características de las aguas residuales municipales han tenido una incidencia considerable en los cuerpos de agua receptores, ocasionando la búsqueda de alternativas de tratamiento que, ajustadas a los sistemas actuales, permitan disminuir las concentraciones de los contaminantes y los costos asociados (López et al., 2017).

Entre los sistemas de tratamiento implementados para las aguas residuales municipales que presentan un alto contenido de materia orgánica, sólidos suspendidos y nutrientes, se han empleado las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) que involucran procesos biológicos para acelerar la actividad de los microorganismos, encargados de descomponer los contaminantes y transformarlos en compuestos simples (Pedret, Santín y Vilanova, 2017a). En este sentido, se da una especial atención a la remoción de nutrientes en los efluentes de las EDAR, que pueden incidir en la eutrofización de los ecosistemas receptores, proyectando una reducción superior al 60% en elementos como el fósforo (Pedret et al., 2017a).

Con el fin de aumentar la eficiencia de las EDAR, el cumplimiento normativo sobre los vertimientos y la reducción de los costos de operación, ante el aumento en la concentración de los contaminantes en las aguas residuales municipales, en especial los nutrientes, se han propuesto diversos sistemas que buscan ser adicionados al funcionamiento convencional de tratamiento para garantizar un efluente adecuado (Pedret, Santín y Vilanova, 2017b). Dos de los métodos que han sido ampliamente analizados por su eficiencia en la eliminación de nutrientes,

corresponden a los reactores discontinuos secuenciales, que permiten la aireación y mezcla del agua, incluyendo la posterior sedimentación del sobrenadante, y los reactores continuos de lecho fijo que posibilitan la interacción del agua con una fase sólida adsorbente (Muñoz y Ramos, 2014; Hosseini, Izadi, Nabi, Najafpour y Pajoum, 2019).

Otra alternativa que ha recibido especial atención es el uso de materiales adsorbentes, los cuales son reconocidos por la capacidad de retener moléculas en su superficie al formar interacciones intermoleculares débiles, conforme a sus características porosas y su tamaño (De la Cruz, Melgoza, Valerio y Valladares, 2017). Materiales adsorbentes como la zeolita, son tratados y utilizados para la remoción de contaminantes, estableciendo a través del análisis de sus propiedades que presentan una afinidad con dichos compuestos, lo que facilita su adsorción, manteniendo durante el contacto entre el material y el agua residual a tratar las condiciones apropiadas en el sistema, entre las que se destacan temperatura, pH y tamaño de partícula (De la Cruz et al., 2017; Garcés, Tejada y Villabona, 2015). Con respecto a la temperatura, es necesario evitar que pueda alterarse la textura del material, mantener el pH conforme al contaminante que será removido y garantizar que el material tenga un diámetro pequeño y un volumen proporcional al porcentaje de remoción esperado (Garcés et al., 2015).

De igual forma, se ha extendido el campo de investigación sobre los materiales bioadsorbentes como productos que generan beneficios a nivel económico y ambiental, entre los que se mencionan las rocas sedimentarias, las conchas de almejas y de ostras, contemplando la reducción de los altos costos relacionados con los procesos químicos aplicados a las aguas residuales (Chen et al., 2019). Su capacidad de adsorción se debe en gran parte al contenido de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), un compuesto que ha sido eficiente en la aplicación para la remoción de metales pesados, como el cobre y el níquel, sirviendo de medio filtrante para las



aguas residuales; este tema va de la mano con el reciclaje de los residuos de conchas, haciendo de estos materiales un producto potencial que permita proteger el medio ambiente al identificarse que son generados en gran cantidad, provocando olores ofensivos y la alteración de los cuerpos de agua en los que son depositados (Asikin, Lee y Taufiq, 2015; Chen et al., 2019).

En virtud de lo anteriormente planteado, en el presente proyecto se busca evaluar la capacidad de remoción de nutrientes (nitratos, nitritos, fosfatos y sulfatos) presentes en aguas residuales municipales, con tres materiales bioadsorbentes, conchas de almeja (*Polymesoda* sp.), de ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y roca coralina (Coquina). Estos fueron modificados térmicamente hasta una temperatura de 1000°C, para seleccionar el material con mayor adsorción e implementarlo a escala de planta piloto en un reactor tipo Batch con columnas de lecho fijo, verificando su uso como una alternativa para el tratamiento terciario de aguas residuales municipales.

Cabe destacar que, el trabajo de grado hace parte del proyecto de investigación denominado *“Desarrollo de un sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas mediante la implementación de filtración múltiple con material bioadsorbente y microalgas”*, el cual se encuentra liderado por docentes de la Universidad de la Costa, con solicitud de patente y número de publicación internacional WO 2019/029755 A1. De la investigación se desprenden otros tres trabajos de grado titulados *“Construcción y puesta en marcha de un reactor tipo Batch a escala piloto para el tratamiento terciario de aguas residuales municipales de la ciudad de Barranquilla”*, *“Eliminación de fosfatos y nitratos de aguas residuales municipales utilizando *Chlorella* Sp. en un sistema de reactores en continuo”* y *“Evaluación de la eficiencia de remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales en un sistema de tratamiento terciario con filtración múltiple”*.

## 1. Planteamiento del problema

Una de las problemáticas que ha tenido incidencia en la contaminación ambiental del Departamento del Atlántico, corresponde a los vertimientos de aguas residuales sin tratamiento a los cuerpos de agua superficiales, las consecuencias adversas de esta situación radican en la eutrofización de las fuentes hídricas por el exceso de nutrientes, la alteración de los ecosistemas acuáticos y la disminución de la calidad del agua para sus diferentes usos (Álvarez, 2015; Gobernación del Atlántico, 2016). Con respecto a la ciudad de Barranquilla, solo el 75% del agua residual recibe un tratamiento mediante lagunas facultativas y de oxidación antes de ser depositados en los cuerpos receptores, Arroyo León, Caño de la Ahuyama, Caño de las Compañías y el Río Magdalena, en algunos casos dichos sistemas no logran remover en su totalidad los contaminantes presentes (Triple A, 2017).

Si bien, existen diferentes tecnologías que han facilitado el tratamiento adecuado de las aguas residuales, requieren de una inversión considerable para su puesta en marcha y mantenimiento, lo cual no garantiza una eliminación adecuada de la materia orgánica y los nutrientes (Triple A, 2017); para el caso concreto de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) El Pueblo, que cuenta con una zona de desbaste, desarenador, estación de bombeo y módulos de lagunas de estabilización que vierten sus efluentes en el Arroyo León, el cual desemboca en la Ciénaga de Mallorquín y en el Lago del Cisne, se registran altos niveles de nutrientes que inciden en el deterioro de los ecosistemas lénticos (CRA, 2017).

Los vertimientos con altas concentraciones de nutrientes han ocasionado la proliferación de algas en los cuerpos de agua receptores, lo que dificulta la entrada de luz y disminuye los niveles de oxígeno disuelto necesarios para la vida acuática, reduciendo la capacidad de los sistemas de autodepuración naturales y la calidad fisicoquímica del agua (Gualdrón, 2016). Por lo anterior, se

hace necesario el uso de materiales que sean eficientes en la remoción de nutrientes, entre los que se encuentran los bioadsorbentes, sin embargo, estos requieren de ciertas condiciones que garanticen el proceso, tales como textura del bioadsorbente, propiedades fisicoquímicas, características del adsorbato y del agua residual (Arroyo y Ruiz, 2018; De la Cruz et al., 2017).

Para mejorar la capacidad de adsorción de los materiales, es indispensable que tengan un área superficial y porosidad considerables, que sus características sean afines a las del contaminante para la adsorción, que el pH y la temperatura estén acordes a la carga superficial de los bioadsorbentes para facilitar el proceso (De la Cruz et al., 2017). Uno de los métodos que se considera puede incidir en las propiedades de los materiales, es la aplicación de tratamientos térmicos que permitan incrementar la porosidad, el área superficial y, por ende, la adsorción, lo cual se ha logrado en distintas investigaciones mediante la modificación de la textura de materiales como la zeolita, piedras calizas y residuos de conchas (Rios y Velasquez, 2016).

Son diversos los materiales que han sido estudiados por su capacidad bioadsorbente, como las conchas de ostras y los bivalvos, no obstante, se ha logrado establecer que la proliferación de estas especies ha tenido un efecto significativo sobre los entornos en los que se encuentran, hasta el punto de causar problemas ambientales al modificar los ecosistemas e influir en la disminución de la biodiversidad (Callisto, Marques y Seabra, 2017; Chang y Shih, 2015). Así mismo, su uso en las actividades de acuicultura produce una gran cantidad de residuos de conchas que son vertidos a los cuerpos de agua o en zonas destinadas para dicho fin, emitiendo olores por la descomposición, contaminando el agua y generando un impacto negativo que afecta la salud humana y animal (Cong, Hao, Li, Lu y Wang, 2018; Hao et al., 2019).

La problemática relacionada con las conchas de ostras y de almejas ha dado pie a una serie de usos alternativos que permitan reducir y controlar los efectos adversos sobre el medio ambiente,

destacando su implementación como medios de filtración en los efluentes de los sistemas de tratamiento de aguas residuales, debido a su capacidad de bioacumular diversos contaminantes como los metales pesados y la materia orgánica, incrementando la eficiencia de las tecnologías convencionales de tratamiento en la remoción de los parámetros mencionados (Costa et al., 2018).

En consideración de los argumentos anteriormente planteados y la actual deficiencia en los sistemas de tratamiento municipales en la eliminación de nutrientes, se plantea el siguiente interrogante: ¿Es posible utilizar materiales bioadsorbentes modificados térmicamente para aumentar la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales procedentes de la ciudad de Barranquilla?

## 2. Justificación

Los sistemas de tratamiento implementados en la ciudad de Barranquilla, EDAR, no alcanzan a cubrir los caudales de agua residual municipal que son generados en la actualidad y no remueven en su totalidad los contaminantes presentes, tales como los nutrientes, por ello se ve la necesidad de proponer y evaluar nuevas alternativas que se ajusten a dichos sistemas y permitan reducir de forma eficiente estos parámetros. Entre las técnicas que son ampliamente conocidas y que han arrojado resultados favorables durante las diferentes investigaciones desarrolladas, se menciona el caso de los reactores discontinuos secuenciales que, bajo condiciones controladas aerobias, anaerobias y anóxicas, han presentado una eficiencia superior al 60% en la remoción de nitratos y fosfatos (CRA, 2017; Muñoz y Ramos, 2014).

De igual manera, el creciente interés en la búsqueda de sistemas de tratamiento de bajo costo ha conducido al estudio de la capacidad de adsorción de contaminantes que tienen diferentes materiales de origen natural, acoplados a sistemas que permitan la agitación del agua residual y su flujo continuo a través de un lecho fijo (Burelo et al., 2017; Arrieta, Granados, Lara, Tejada y Villabona, 2016). Teniendo en cuenta que los materiales como las conchas de almeja (*Polymesoda* sp.), de ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y la roca coralina (*Coquina*) son abundantes en las zonas costeras, se ha contemplado su evaluación para la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales previamente tratadas en una EDAR, con el propósito de reducir las concentraciones que afectan los cuerpos de aguas receptores de dichos efluentes.

Lo anterior se basa en diversos estudios que han demostrado la incidencia de las características de los materiales mencionados, para adsorber los contaminantes que han alterado los ecosistemas en los que normalmente se encuentran (Barnes et al., 2014; Dai y Fang, 2017). De igual manera, es importante resaltar que los materiales bioadsorbentes presentan un área de

contacto baja que no posibilita una amplia capacidad de adsorción, por lo que su modificación a través de métodos como la calcinación han permitido mejorar sus características porosas y aumentar su área superficial, obteniendo una interacción eficiente entre el bioadsorbente y el adsorbato o contaminante, facilitando el proceso de remoción (Ferraz, Fonseca, Meireles, Risso y Vital, 2018; Liu, Hussain, Xu, 2018).

De acuerdo a lo evidenciado en los argumentos precedentes, en el presente trabajo se propone la evaluación e implementación de tres materiales bioadsorbentes modificados térmicamente, conchas de almeja (*Polymesoda* sp.), de ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y roca coralina (Coquina), con el fin de incrementar la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales de la ciudad de Barranquilla, previamente tratadas en la EDAR El Pueblo. Presentando, de igual forma, una alternativa de tratamiento de bajo costo a los sistemas convencionales, para mejorar la calidad de los efluentes que son vertidos en los cuerpos de agua superficiales.

### **3. Objetivos**

#### **3.1 General**

Evaluar materiales bioadsorbentes modificados térmicamente en la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales de la ciudad de Barranquilla.

#### **3.2 Específicos**

- ✓ Modificar térmicamente los materiales bioadsorbentes, almeja (*Polymesoda* sp.), ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y roca coralina (Coquina).
- ✓ Caracterizar los materiales bioadsorbentes mediante análisis texturales y elementales.
- ✓ Determinar la capacidad de los materiales modificados térmicamente en la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales de la ciudad Barranquilla.
- ✓ Evaluar la capacidad de reutilización del material bioadsorbente en la remoción de nutrientes presentes en aguas residuales municipales.

#### 4. Antecedentes

Entre los métodos más implementados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) para la remoción de nutrientes, se identifica el uso de materiales sintéticos y biológicos, para los adsorbentes biológicos es común el uso de algas, bacterias y otros organismos acuáticos que consumen los nutrientes para formar proteínas (Ardila y Duque, 2014). Los adsorbentes biológicos en su mayoría son considerados como biomateriales debido a que no es necesario el uso de agentes químicos, se encuentran en abundancia y generalmente pueden ser reutilizados, ya sea en los procesos de tratamiento o en la agricultura.

De acuerdo con Acuña, Araya y Romero (2016) en su artículo denominado “*Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humanos en Costa Rica*”, los adsorbentes naturales o bioadsorbentes son considerados una solución emergente para poblaciones de escasos recursos, por el bajo costo de los materiales en comparación con el de los materiales sintéticos, sin embargo, presentan desventajas en su uso por la baja capacidad de adsorción, eficiencia variable y generación de residuos. En cuanto a sus ventajas, pueden ser aprovechados en sistemas comunitarios e individuales, la operación y mantenimiento son más sencillos, no requieren sustancias químicas y pueden ser modificados para incrementar su eficiencia (Acuña et al., 2016).

En diferentes estudios se ha establecido el uso de las ostras como material de construcción y en el tratamientos de aguas residuales. Lo anterior puede ser comprobado por la investigación de los autores Chang y Shih (2015) en su artículo “*The effect of water purification by oyster shell contact bed*”, en la cual utilizaron las ostras para purificar aguas residuales domésticas, por medio de un sistema de tres reactores de flujo horizontal divididos en un tanque aireado con ostras, uno de conchas de ostras y un tanque de grava con flujo horizontal. El área de contacto de



las conchas de ostras era de aproximadamente 700 m<sup>2</sup>, el tanque de sedimentación constaba de 11 m de largo y 5.5 m de ancho, con una tasa de aireación de 2.24 m<sup>3</sup>/min, posteriormente las conchas se adecuaron para formar el medio filtrante (Chang y Shih, 2015).

La frecuencia de muestreo fue de 2 días durante dos meses y un segundo análisis se realizó un mes después con dos mediciones, obteniendo consigo 41 muestras en los tanques de ostras y grava. Los parámetros reportados corresponden a temperatura, pH, oxígeno disuelto (OD), sólidos suspendidos (SS), amoníaco (NH<sub>4</sub>), nitrógeno (N), fosfatos (PO<sub>4</sub>) y conductividad eléctrica. Conforme a los resultados obtenidos, se identificó que la mejor remoción para fosfatos y nitratos se presentó en los tanques con presencia de concha de ostras, debido a que estas poseen mayor área de contacto, mientras que en la grava no se presentaron remociones significativas (Chang y Shih, 2015).

El creciente interés en la remoción de metales pesados del agua residual ha dado pie a la implementación de bioadsorbentes como una técnica eficiente, los autores Alidoust, Kawahigashi, Sumida, Watanabe y Yoshizawa (2015) evaluaron la biosorción de cadmio en soluciones acuosas, lavando conchas de ostras naturales, pulverizando y tamizando para obtener un tamaño de 0.5 mm, calentando el material obtenido a temperaturas superiores a 450°C hasta los 900°C, preparando soluciones de cadmio en agua destilada para los experimentos con 0.1 g de conchas de ostra calcinadas, manteniendo agitación continua por 24 h a temperatura ambiente. Los resultados evidenciaron una mayor adsorción de cadmio en el material calcinado a 900°C, con un valor de 1666.67 mg/g, relacionado con el aumento del área superficial, la presencia de óxidos de calcio y la carga negativa en la superficie de las conchas de ostra que promovieron la adsorción del metal cargado positivamente (Alidoust et al., 2015).

El estudio de bioadsorbentes para el tratamiento de aguas residuales se evidencia por medio del artículo denominado “*Feasibility test of waste oyster shell powder for water treatment*”, propuesto por los autores Heo et al., 2016, en este se busca dar solución a la problemática ambiental relacionada con los residuos de conchas de ostras al adquirir el material molido y evaluar la remoción de azul de metileno actuando como contaminante, realizando un montaje durante 3 horas a una temperatura de 25°C, con diferentes concentraciones del adsorbato (1, 3, 5, 10, y 20 ppm) y una cantidad de polvo de ostras de 0.02 g. El análisis del material reveló la presencia de carbonato de calcio, área superficial de 2.55 m<sup>2</sup>/g y tamaño de poro de 16.45 nm, observándose la reducción de la concentración a medida que aumentaba el tiempo de contacto, con un porcentaje de remoción del 100% para 1 ppm de azul de metileno (Heo et al., 2016).

De igual forma, las conchas de ostras pueden ser empleadas para la eliminación de fosfatos en agua salada, una investigación realizada por Marques, Martins y Santos (2017) demuestra que los desechos de concha de ostra naturales y calcinados corresponden a un adsorbente altamente eficiente para la eliminación, abarcando la reutilización de dicho material como biosorbente en el tratamiento de aguas residuales, teniendo ventajas en la industria por el bajo costo de producción en relación con las cantidades requeridas, carácter ecológico y ambientalmente sostenible. En dicho estudio, los desechos de conchas de ostra de la especie *Crassostrea* se lavaron para eliminar los sedimentos y otros desechos, luego se trituraron y tamizaron para obtener tamaños de 1, 0.5, 0.25 y 0.125 mm, posteriormente fueron sometidos a calcinación bajo aire o atmósfera de argón a 900°C durante 3 h. Para el montaje se consideraron tres tratamientos previos: i) conchas de ostra natural (NOS), ii) conchas de ostra calcinada (COS) bajo atmósfera de aire y iii) conchas de ostra calcinadas bajo atmósfera de argón (AOS), en un medio de agitación continua de 112 rpm (Marques et al., 2017).

Por otro lado, los bivalvos invasores constituyen un problema medio ambiental y económico, sin embargo, su alta tolerancia a los tóxicos, junto con sus características de alta biofiltración y bioacumulación, genera beneficios ambientales, este nuevo enfoque implica su aplicación para la recuperación de sitios eutróficos, la desinfección del agua y el tratamiento de aguas residuales. De acuerdo con Gomes, Martins, Matos y Quinta (2018), mediante su artículo “*Environmentally applications of invasive bivalves for water and wastewater decontamination*”, indican que estas especies son un material importante para la recuperación del agua de la acuicultura y también posee una capacidad de biofiltración que puede aplicarse para la adsorción de una gran cantidad de nutrientes (N y P).

La piedra caliza ha sido utilizada en áreas de construcción, en la agricultura para el tratamiento de suelos ácidos, metalúrgica, manufactura, en procesos hidrometalúrgicos para regular el pH y en el medio ambiente para el tratamiento de aguas y desechos industriales (Atencio y Britto, 2019). Este tipo de roca se compone principalmente de carbonato de calcio (calcita), poseen aproximadamente 4% de materiales insolubles y alcanzan una capacidad de adsorción en su área superficial de  $18.72 \mu\text{g}/\text{m}^2$ , en este grupo de rocas se pueden encontrar las dolomitas, zeolitas, caolinitas y la coquina (Acuña et al., 2016; Samudio, 2018).

En la aplicación de las rocas calizas, se menciona el trabajo de grado desarrollado por Werner (2016), denominado “*Remoción de sulfato y metales pesados en medios filtrantes de piedra caliza con bacterias sulfato reductoras*”, en este se busca cuantificar la remoción de sulfatos y metales pesados a través de la implementación de columnas compuestas de piedra caliza como medio filtrante y corteza de pino como fuente de carbono para bacterias sulfato reductoras. La roca caliza utilizada presentaba un diámetro de 100 mm hasta 0.150 mm; para los montajes en los reactores tipo Batch fue necesario el uso de 15 reactores distribuidos de la siguiente manera:

9 reactores con 140 g de piedra caliza y 250 mL de agua preparada; 3 reactores con 250 mL de agua preparada; 3 reactores con 150 g de piedra caliza y 250 mL de agua destilada (Werner, 2016).

Los parámetros analizados corresponden a pH, conductividad, temperatura, concentración de sulfatos y DQO, la frecuencia de muestreo fue de 12 horas, luego a los 4 días y 11 días después del montaje (Werner, 2016). Se concluye que la piedra caliza a lo largo de las mediciones aumentaba el pH, en cuanto a la conductividad se presenta uniformidad en los resultados y a medida que transcurría el tiempo de contacto aumentaba la remoción de sulfato, sin embargo, el tiempo requerido es muy extenso para ser establecido como tiempo de retención hidráulica en columnas (Werner, 2016).

Mediante el artículo designado “*Caracterización de la dolomita para su uso en procesos de adsorción de fosfato en aguas*”, propuesto por Samudio (2018), se caracterizó la dolomita en procesos de adsorción de fosfato para soluciones acuosas. En la preparación del material fue necesario obtener un diámetro de partícula de 53  $\mu\text{m}$ , posteriormente, se evaluaron las condiciones instrumentales para la determinación de fosfatos y se realizó la caracterización del material mediante los métodos de análisis de BET, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía inducida por Laser y fluorescencia de Rayos X (Samudio, 2018). Conforme a los resultados obtenidos, Samudio (2018) concluye que la dolomita es una muestra no porosa compuesta por calcio, magnesio y sodio, se identificó que los grupos carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) presentes en la superficie del material fueron sustituidos por fosfato en el proceso de adsorción, por último, en los procesos de tratamiento para la eliminación de fosfatos se podría liberar en el agua residual silicio y calcio (Samudio, 2018).

## 5. Marco teórico

### 5.1 Aguas residuales municipales

El termino de aguas residuales municipales se aplica a los desechos líquidos recolectados de áreas residenciales, comerciales e industriales, y que se transportan por medio de un sistema de alcantarillado a una ubicación central para su tratamiento (Arévalo y Roncancio, 2015). De acuerdo con su uso, las aguas residuales se pueden clasificar como domésticas, industriales y pluviales, las cuales se caracterizan por tener altas concentraciones de contaminantes tales como materia orgánica, solidos suspendidos, nutrientes, entre otros. Las condiciones del agua residual dependerán del tamaño de la población, el sistema de alcantarillado empleado, el grado de industrialización y la incidencia de la pluviometría, estableciéndose unos rangos de variación habituales, tanto para los caudales como para las características fisicoquímicas de estos vertimientos (Pedret et al., 2017a).

Cuando se hace referencia a las aguas residuales domesticas se señala que estas se originan en las actividades realizadas en asentamientos como escuelas, viviendas, centros comerciales, edificios públicos e instalaciones sanitarias de las industrias, la gran parte de su composición corresponde a materia orgánica, detergentes, nutrientes, sólidos y organismos patógenos (Arévalo y Roncancio, 2015).

Las aguas residuales industriales varían en su composición de acuerdo a la materia prima que se procese, el producto final descargado y la tecnología utilizada (Guananga, 2014). En algunos casos las aguas pluviales llegan a ser parte de las aguas industriales y domesticas debido a los sistemas de recolección y conducción, sin embargo, dicha categorización no se limita a las circunstancias mencionadas, al considerar la interacción de las aguas lluvias con los

contaminantes presentes en la atmosfera, el arrastre de hojas, arena, tierra y otras sustancias que pueden ser depositadas en las calles y tejados (Guananga, 2014).

## **5.2 Nutrientes en aguas residuales municipales**

Durante los procesos de tratamiento de agua residual se contempla la presencia de diversos contaminantes y sus características de persistencia en los efluentes generados. Con respecto a los nutrientes, son parámetros que han supuesto un problema para las empresas de sectores públicos y privados, especialmente en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales, encargadas del tratamiento de aguas residuales urbanas, debido a los altos costos de operación y la deficiencia en la remoción de dichos parámetros. Uno de los efectos producidos por los nutrientes debido a sus características químicas inorgánicas, tales como nitrógeno (N) y fosforo (P), corresponde a la proliferación de algas y otras plantas en los cauces receptores (Vilanova et al., 2017).

### **5.2.1 Fósforo (P).**

El fosforo presente en el agua residual procede de fuentes antropogénicas mediante el uso de detergentes en las industrias y durante las actividades humanas, incluso se origina de los fertilizantes utilizados en la agricultura (Macedo, 2018). La contaminación por fosfatos ( $\text{PO}_4$ ) puede ser atribuida a fuentes naturales del suelo y minerales, así como del estiércol y otros tipos de materia orgánica, en diversos casos estas fuentes de contaminación son arrastradas o arrojadas a las acequias, canales, arroyos, ríos y lagos, donde se pueden encontrar en forma de fosfatos, ortofosfatos, polifosfatos o fosfatos orgánicos, este último se transforma en ortofosfatos al hidrolizarse en los tratamientos biológicos ( Bolaños, Cordero y Segura, 2017).

El exceso de fosforo es uno de los causantes de la eutrofización en los cuerpos de agua, entre los métodos para su eliminación se pueden mencionar los precipitadores químicos, tratamiento biológico y por adsorción (Falahzadeh et al., 2015).

### **5.2.2 Nitratos ( $\text{NO}_3$ ) y nitritos ( $\text{NO}_2$ ).**

Los compuestos nitrogenados son contaminantes persistentes en el agua residual debido a su abundancia en el aire, suelo y agua, lo anterior se puede dar por origen natural o antropogénico, las fuentes naturales corresponden a la disolución atmosférica, escorrentías superficiales y subterráneas, las fuentes antropogénicas provienen de los vertimientos domésticos e industriales. En el agua, los compuestos nitrogenados inorgánicos más comunes son los nitritos ( $\text{NO}_2$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3$ ), las concentraciones de estos aumentan cuando se presenta contaminación por fertilizantes inorgánicos o por algún proceso industrial (Macedo, 2018).

En aguas residuales domésticas es común encontrar el nitrógeno orgánico, el cual se descompone y se convierte en nitrógeno amoniacal debido a la actividad bacteriana, y se transforma en nitritos y nitratos si el medio es aerobio, cuando se encuentra mayor presencia de nitritos se indica que el residuo se ha estabilizado con respecto a su demanda de oxígeno. Por otro lado, los nitratos son utilizados por las algas y otros organismos acuáticos para formar proteínas, lo que generaría una rápida proliferación de algas, por tal motivo es necesario controlar los altos niveles de nitrógeno para prevenir dichos crecimientos (Ardila y Duque, 2014).

### **5.2.3 Sulfatos ( $\text{SO}_4$ ).**

Los sulfatos están presentes de forma natural en diferentes minerales que se utilizan comercialmente y que se liberan en el agua procedente de residuos industriales, de igual forma se

agrega un contenido importante del compuesto a las aguas superficiales por precipitación desde la atmósfera, sin embargo, las concentraciones más altas suelen encontrarse en aguas subterráneas y provienen de fuentes naturales principalmente. La presencia de este contaminante en los cuerpos de aguas residuales afecta la biota en las lagunas, puesto que las bacterias reductoras usan el sulfato como aceptor inorgánico de hidrogeno, generando una gran cantidad de sulfuros (Bolaños et al., 2017).

Para evitar la producción de ácido sulfhídrico en los sistemas de tratamiento, es necesario limitar los sulfatos en la digestión de fangos con sistemas anaerobios, lo cual genera un inconveniente en las instalaciones debido a su corrosión (Cisneros, 2015).

### **5.3 Sistemas de tratamiento de las aguas residuales municipales**

Durante el tratamiento de las aguas residuales es necesario someterlas a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, que tienen por objeto reducir la concentración de los contaminantes y permitir el vertido de los efluentes depurados, minimizando los riesgos tanto para el medio ambiente, como para las poblaciones. Es común encontrar que el principal objetivo en las plantas de tratamiento de agua residual se centra en la eliminación de sólidos en suspensión, materia orgánica y organismos patógenos, no obstante, gracias a los avances tecnológicos e investigaciones realizadas, se ha dado mayor importancia a la eliminación de nutrientes, de compuestos tóxicos y la reutilización de los efluentes depurados (Quitián, 2018).

Las tendencias actuales en el tratamiento de las aguas residuales se orientan a incrementar la fiabilidad del funcionamiento de las instalaciones de depuración, aumentar el grado de automatización de las instalaciones, potenciar la reutilización de los efluentes depurados, la recuperación energética y minimizar los impactos olfativos. Es por esto que la selección de la



mejor alternativa de tratamiento de aguas residuales dependerá principalmente de las características del agua cruda, calidad requerida del efluente, la disponibilidad del terreno, costos de construcción y operación del sistema de tratamiento, confiabilidad del sistema y la facilidad de optimización del proceso para satisfacer los requerimientos futuros de mayor exigencia (Valbuena et al., 2015).

Para el tratamiento de aguas municipales o urbanas se implementan las estaciones depuradoras de aguas residuales, las cuales se encargan de disminuir la carga contaminante para luego ser descargadas a los cuerpos de agua superficiales, tales como ríos, lagunas y/o arroyos.

### **5.3.1 Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR).**

En áreas naturales, la depuración se realiza con el paso del agua mediante los mecanismos de autodepuración, es decir, que los sistemas naturales poseen la capacidad para modificar y eliminar los contaminantes, removiendo aquellas sustancias extrañas en el cuerpo de agua. Distintos organismos se encargan de la depuración, entre ellos se encuentran las bacterias aerobias que se alimentan de materia orgánica gracias al oxígeno disuelto, las plantas y animales acuáticos quienes asimilan algunos componentes en forma de nutrientes (Cisneros, 2015).

Si bien el agua posee un sistema de depuración natural, el aumento de la población, las actividades del hombre y el vertido de aguas residuales sin tratamiento, imposibilita la disolución de los contaminantes debido a sus grandes concentraciones, de manera que se ve la necesidad de diseñar y emplear un sistema de tratamiento más eficiente (Godifredo, 2018).

Los sistemas de tratamiento utilizados por las empresas públicas de servicio de acueducto, alcantarillado y aseo en zonas urbanas corresponden a las EDAR, donde el agua realiza un recorrido mediante procesos físicos, químicos y biológicos, con el objetivo de eliminar los

nutrientes en exceso y contaminantes, hasta lograr el cumplimiento de los estándares regulados según la normativa ambiental en materia de vertimientos a cuerpos de agua naturales (Vilanova et al., 2017). Generalmente, las aguas residuales industriales suelen tratarse por métodos fisicoquímicos, mientras que las aguas domésticas o urbanas por procesos biológicos, para ello, se llevan a cabo un conjunto de operaciones y procesos conocidos como línea de fangos, lo que involucra el tratamiento de los fangos resultantes del sistema con el fin de recuperar parte de la energía empleada en la depuración del agua residual (Godifredo, 2018).

Por tanto, en función de las diversas operaciones y procesos utilizados para la depuración de aguas residuales, existen ciertos niveles de tratamiento que se exponen en la tabla 1.

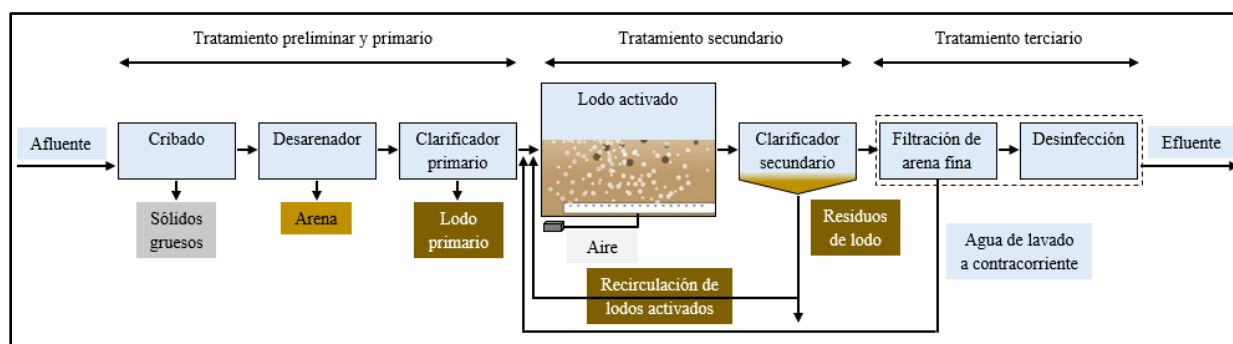
**Tabla 1**

*Componentes de los sistemas de tratamiento de aguas residuales*

| Tipo de tratamiento | Objetivo   | Técnica  |
|---------------------|--|--|
| Preliminar          | Eliminar material grueso y homogeneizar el caudal de entrada.  | Cribado, Tamices estáticos, Trituradores de canal, Homogeneización o tanques de igualación, Desarenadores. |
| Primarios           | Eliminar sólidos suspendidos y grasas.   | Sedimentación, Flotación, Coagulación.   |
| Secundarios         | Eliminar sólidos disueltos, DQO y DBO.   | Sistema de biomasa en suspensión, Lodos activados, Sistema de biomasa adherida.                            |
| Terciarios          | Remoción de nutrientes (N y P), de sales, remoción y/o recuperación de metales o compuestos orgánicos. | Ósmosis inversa, Electrodiálisis, Destilación, Adsorción, Remoción por espuma.                             |
| Remoción de lodos   | Remover la humedad y eliminar la DQO.  |  |

*Nota:* Adaptado de “Estudio técnico ambiental comparativo del tratamiento de aguas residuales domésticas para su descarga mediante emisarios en medio acuático marítimo y continental. Caso Cartagena y Barranquilla”, por M. Quitián, 2018.

En el tratamiento de depuración de aguas residuales se obtienen lodos con alto contenido de materia orgánica y nutrientes, para su manejo las EDAR poseen un sistema basado en la línea de fangos, llevando a cabo un conjunto de procesos para los lodos primarios y secundarios, entre los que se encuentran las siguientes etapas: Espesamiento, estabilización, acondicionamiento y deshidratación (Arahuetes, Morote y Rico, 2016). El esquema de los procesos de tratamiento en la línea de agua dentro de las EDAR es similar al que se presenta en la figura 1.



**Figura 1.** Diagrama de flujo del tratamiento realizado en una EDAR. Adaptado de “El rol de la tecnología de membranas en la transformación de las EDAR convencionales en estaciones de recuperación de recursos: efecto sobre el proceso de fangos activados”, por J. Godifredo, 2018.

Cabe mencionar que, las EDAR convencionales cumplen la función de depurar los contaminantes presentes en el agua residual, entre los cuales se identifican ciertos residuos que podrían ser recuperados mediante procesos fisicoquímico para ser aprovechados, como los nutrientes (Godifredo, 2018). Teniendo en cuenta que en el presente trabajo de investigación se implementó el agua residual procedente de la EDAR El Pueblo de la ciudad de Barranquilla, es importante mencionar sus características en el siguiente apartado.

### 5.3.1.1 EDAR El Pueblo.

La EDAR El Pueblo fue construida en dos etapas, la primera se realizó en el año 1996 y la segunda en el año 2001, desde entonces se encuentra localizada en el Suroccidente de la ciudad de Barranquilla, limitando con el barrio El Pueblo, tratando las aguas provenientes del alcantarillado sanitario de 53 barrios del distrito entre los estratos 1 y 2, esta cubre una extensión total de 2033 ha y cuenta con un 99% de cobertura de alcantarillado, debido al plan de inversiones que fue realizado en el suroccidente (ver figura 2), (CRA, 2017).



**Figura 2.** EDAR El Pueblo, ubicada en las coordenadas 10°58'09.53" N y 74°50'54.75" O. Adaptado de Google Earth, 2019.

La EDAR vierte su efluente en el Arroyo Hondo o León, con un caudal promedio de 800 L/s de agua residual tratada; dicha estación cuenta con una zona de desbaste manual, un tren de desarenadores de flujo horizontal, un sistema de bombeo accionado automáticamente y lagunas de estabilización (CRA, 2017).

### **5.3.2 Reactor tipo Batch.**

Los reactores discontinuos o tipo Batch generalmente son usados a escala de laboratorio, donde se dispone un material adsorbente junto con una solución (fase solido-liquido) en un sistema cerrado para su agitación de forma continua y uniforme por un tiempo determinado. La mayoría de los investigadores manejan este tipo de sistema debido a la rapidez del proceso al momento de registrar los resultado y poder trabajar en escalas reducidas en cuanto a las concentraciones del adsorbente y el volumen de agua utilizado (adsorbato), además, este tipo de reactores son efectivos en la eliminación simultánea de nutrientes, son económicos y generan menor cantidad de subproductos en comparación a los sistemas biológicos convencionales (Carrasquero et al., 2015).

El método anaeróbico en los reactores tipo Batch se implementa principalmente según el proceso de tratamiento y es particularmente adecuado para las aguas residuales industriales de alta resistencia, sin embargo, también se han utilizado con éxito para tratar las aguas residuales municipales (Gnanapragasam, Kowsalya y Poovitha, 2018).

## **5.4 Adsorción**

La adsorción es un proceso por el cual las moléculas se concentran en una superficie sólida como resultado de las fuerzas de Van der Waals, principio que se basa en la adsorción física o por consecuencia de un proceso de adsorción química (Toapanta, 2017). En este proceso se encuentran involucrados el adsorbente y el adsorbato, el primero hace referencia al sólido utilizado para la remoción del contaminante y el segundo es la sustancia que se concentra en su superficie (Lagos, 2016).

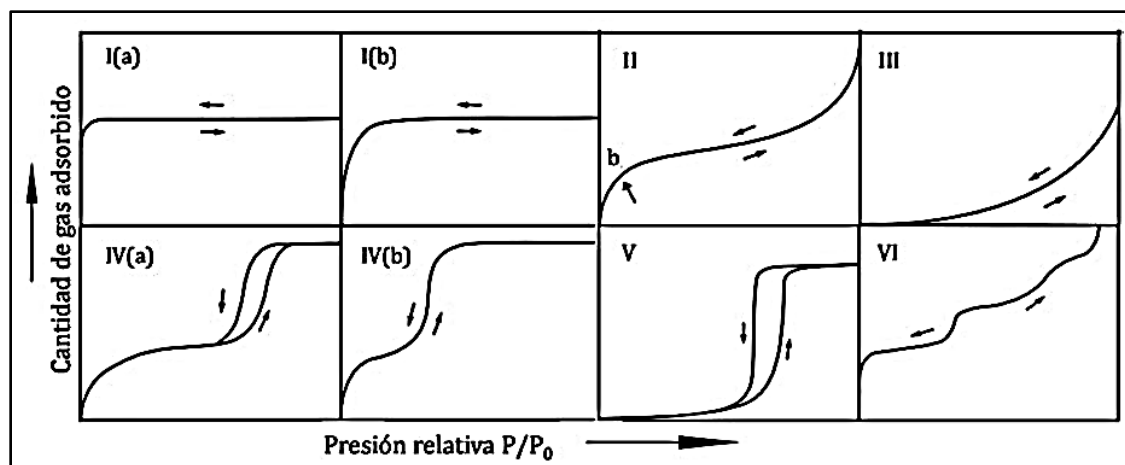
#### **5.4.1 Técnicas empleadas para la caracterización del adsorbente.**

Para establecer el tipo de adsorción que tendrá el material, se deberán realizar una serie de análisis que demuestren las condiciones de equilibrio con respecto a la temperatura y la cantidad expuesta del material, lo cual se determina a través de la superficie del sólido, difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y termogravimetría (Toapanta, 2017).

##### ***5.4.1.1 Análisis de área superficial y porosidad (BET).***

El proceso de adsorción se describe por medio de isothermas que muestran la cantidad de material adsorbido en condiciones de temperatura definidas y diversas concentraciones; el proceso mencionado se explica por medio de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller, nombrada la teoría BET en el año 1938, esta se fundamenta en la hipótesis propuesta por Langmuir, quien indicaba que la energía de absorción no varía conforme avanza la adsorción en una misma capa y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas (Vilarrasa, 2014). Las investigaciones de Langmuir fueron la base principal del método BET, pues este se plantea analizar la adsorción mediante multicapas (Grau, 2016).

Es así, que dicho análisis se utiliza frecuentemente para determinar la medida del área superficial mediante la absorción de nitrógeno a baja temperatura. Al poner en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas de la fase gaseosa, dependiendo consigo de la presión del gas y la temperatura. Las isothermas muestran información del volumen adsorbido a determinada presión, permite calcular el área superficial del sólido, el tamaño y la distribución del poro (ver figura 3), (Grau, 2016).



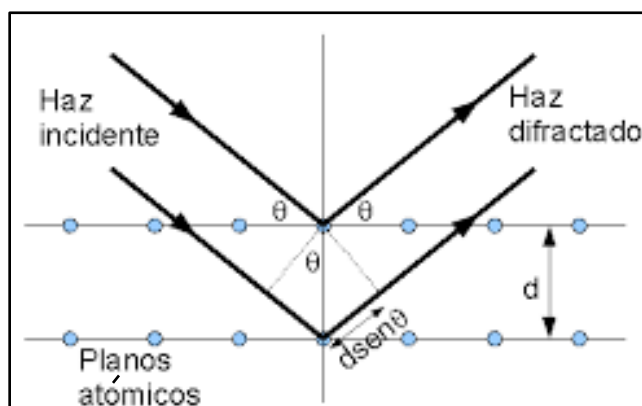
**Figura 3.** Clasificación de las isothermas de adsorción. Adaptado de “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, por Kaneko et al., 2015, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), p. 1058.

De acuerdo con la figura 3 las isothermas se pueden dividir en ocho (8) tipos: Las formas I(a) y I(b) representan la isoterma de Langmuir, se caracterizan por ser reversibles, crecen rápidamente a presiones bajas y son típicas de sólidos microporosos con diámetros  $< 1 \text{ nm}$  y  $< 2 \text{ nm}$ , respectivamente, en este grupo se incluyen las zeolitas; la isoterma II corresponde a estructuras no porosas o en adsorbentes macroporosos, los cuales permiten la adsorción multi molecular sin altos en  $P/P_0$ ; los tipos III y V se dan cuando las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles y es poco usual encontrarlas en la práctica; las isothermas tipo IV corresponden a materiales mesoporosos, con ciclos de histéresis por un proceso de adsorción y desorción diferente (a), y sin histéresis debido al pequeño tamaño de los poros (b); la isoterma tipo VI estará condicionada a la temperatura y detalles del sistema, dicha isoterma representa la adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme porosa (Kaneko et al., 2015; Vilarrasa, 2014).

#### 5.4.1.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X presenta la información sobre la composición y la estructura cristalina de los materiales, debido a que cada sustancia tiene determinados parámetros

característicos, como los espacios entre planos atómicos, logrando realizar una identificación de las especies presentes a través de un difractograma que se basa en la posición de líneas de difracción y su intensidad relativa (ver figura 4), (Vilarrasa, 2014).



**Figura 4.** Difracción de rayos x con un cristal, Ley de Bragg. Adaptado de “Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI y faujasita: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas”, por A. Grau, 2016.

A partir de los patrones de rayos X se obtienen tres tipos de información, la primera posición angular de la línea de difracción está ligada a la geometría del material, la segunda a la intensidad de la línea de acuerdo al tipo de átomo y la última línea de acuerdo a las condiciones del equipo implementado (Grau, 2016).

#### **5.4.1.3 Análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

Dicho análisis se debe a la transición energética de los enlaces y componentes de la molécula, esto a razón de un aumento en la relación señal/ruido, en los límites de detección y en la magnitud que puede simularse con los instrumentos interferómetros. El objetivo primordial de dicho método es estudiar los modos de vibración de la estructura inorgánica del adsorbente e identificar sus modificaciones de acuerdo a la molécula orgánica presente, ya sea en la estructura o superficie (Vilarrasa, 2014).



#### **5.4.1.4 *Análisis termogravimétrico (TGA).***

Este método se caracteriza por proporcionar información sobre la pérdida de masa del sólido después de estar sometido a modificaciones térmicas y posibles transformaciones de fase. El objetivo principal del análisis es analizar el porcentaje de pérdida de peso en la muestra, en función de la temperatura que puede alcanzar los 1000°C y con una velocidad de calentamiento previamente establecida, lo que permite conocer la composición del material y la razón de su disgregación (Vilarrasa, 2014).

#### **5.4.2 Materiales bioadsorbentes.**

La bioadsorción es un método sujeto a diferentes factores que pueden afectar el proceso, tales como el pH, la superficie del material, la estructura de los poros, el tamaño de las partículas y la temperatura. Para que el material utilizado sea categorizado como bioadsorbente debe cumplir con las características siguientes: fácil de obtener y procesar, abundante en la naturaleza y económico; estos materiales se pueden clasificar de tipo natural, como subproductos industriales y de origen antropogénico. Entre los adsorbentes naturales se encuentran los biológicos (algas, bacterias, residuos de crustáceos, hongos), minerales y rocas (dolomita, calizas), suelos lateríticos y sedimentos marinos (Lagos, 2016). A continuación, se describen algunos de los materiales adsorbentes que han sido investigados.

##### **5.4.2.1 *Almeja (Polymesoda).***

La almeja *Polymesoda* es un molusco bivalvo que habita fondos blandos y aguas estacionarias del continente americano, se registra crecimiento en el sur del Caribe y Costa norte de Suramérica. Puede encontrarse en sedimentos desde arenosos hasta limo arcillosos y en ecosistemas como las ciénagas y los manglares, es capaz de tolerar amplios rangos de salinidad

(desde 0% hasta aguas casi marinas con el 25%) y tiene la capacidad de bioacumular contaminantes tóxicos, en especial metales pesados, lo que hace que estos organismos puedan ser utilizados como indicadores biológicos de contaminación en los ecosistemas donde habitan (Behling et al., 2014).

#### **5.4.2.2 Ostra (*Crassostrea rhizophorae*).**

La ostra de mangle, *Crassostrea rhizophorae*, es un tipo de molusco bivalvo que se encuentra unido a las rocas, enterrada en la arena o adherida a las raíces del mangle rojo, esta especie presenta dimorfismo sexual externo, con fecundación externa, hermafrodita alternante, su coloración puede ser teñida de marrón, violeta, grisácea o verdosa. En Colombia la ostra de Mangle ha sido uno de los recursos pesqueros más abundantes de la Ciénaga Grande de Santa Marta e importante a nivel sociocultural (López y Mancera, 2019).

Los cultivos de *Crassostrea rhizophorae* son atractivos debido a sus bajos costos en manejo y cría, generación de información biológica, contribución para la conservación de manglares y zonas costeras frágiles, disminución de impactos sobre la pesca, incremento de proteínas y manejo de zonas costeras en estado de degradación (López y Mancera, 2019).

Además de los valores nutritivos y ecosistémicos que poseen las ostras de mangle, presentan también una fuente rica de carbonato de calcio, el cual puede ser usado como adsorbente para la eliminación de fosfatos. El polvo de la concha de ostra se compone, aproximadamente, de un 97% de carbonato de calcio, entre sus aplicaciones se destaca como relleno de materiales, en la industria química y alimentaria, en campos biomédicos, energéticos, de construcción y en procesos ambientales (Marques et al., 2017).

#### **5.4.2.3 Roca coralina (Coquina).**

Pertenece al grupo de las rocas calizas sedimentarias y se compone principalmente de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) en forma de mineral calcita, se forma más comúnmente en aguas marinas claras, cálidas y poco profundas. Por lo general, es una roca sedimentaria orgánica que se forma a partir de la acumulación de escombros, corales, algas y desechos fecales, también puede ser una roca química sedimentaria formada por la precipitación de carbonato de calcio del agua de lagos o del océano (Atencio y Britto, 2019).

La piedra caliza es, por definición, una roca que contiene al menos 50% de carbonato de calcio en forma de calcita y aproximadamente 4% de materiales insolubles. Este tipo de roca sedimentaria ha sido estudiada como adsorbente de arsénico, metales pesados, colorantes y algunos nutrientes, debido a su gran porosidad, y como agente neutralizador para el agua ácida (Villamarín, 2017).

Existen diferentes nombres para las rocas calizas, los cuales se basan en la formación de la roca, su apariencia, composición y algunos otros factores, entre los más conocidos se destaca la roca coquina, que se compone principalmente de conchas trituradas y se forman alrededor de las playas gracias a la acción de las olas y fragmentos de concha con tamaño similar (Atencio y Britto, 2019).

## **6. Marco legal**

### **6.1 Normativa internacional**

Las normativas descritas en los siguientes ítems corresponden a las regulaciones establecidas a nivel internacional con respecto a las condiciones de los vertimientos a cuerpos de agua.

#### **6.1.1 Decreto No. 90 de 2001.**

El decreto formulado en el país de Chile establece la norma para la regulación de los contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos en aguas marinas y continentales superficiales, estableciendo en su artículo primero, punto 4, numeral 4.2, los límites máximos permitidos para los vertimientos a cuerpos de aguas fluviales, fósforo de 10 mg/L, nitrógeno total Kjeldahl de 50 mg/L, pH de 6.0 - 8.5, sulfatos de 1000 mg/L (Decreto No. 90, 2001).

#### **6.1.2 Decreto No. 883 de 2005.**

El decreto establecido en el país de Venezuela trata sobre las normas para el control de la calidad de los cuerpos de agua, en el que se definen en el capítulo III Del control de los vertidos de efluentes líquidos, sección III De las descargas a cuerpos de agua, en el artículo 18, los rangos de cumplimiento para las descargas directas o indirectas a cuerpos de agua superficiales, siempre y cuando estos no cuenten con una norma específica al respecto. Los límites máximos permisibles para fósforo total, nitritos y nitratos son de 10 mg/L, pH de 6 - 9, sulfatos (en ríos, lagos y embalses) de 500 mg/L (Decreto No. 883, 2005, art. 18).

#### **6.1.3 Resolución CONAMA No. 357 de 2005.**

En esta resolución de Brasil se expone la clasificación de los cuerpos de agua y las condiciones de los vertimientos del efluente, indicando en el capítulo III De las condiciones y

estándares de calidad de las aguas, sección II De las aguas dulces, artículo 15, los límites máximos permisibles para aguas de clase 2 que son utilizadas en el abastecimiento de consumo humano, previo tratamiento convencional, pH de 6.0 a 9.0, fósforo total hasta 0.030 mg/L en ecosistemas lénticos, nitratos de 10.0 mg/L, nitritos de 1.0 mg/L, sulfato total de 250 mg/L (Resolución No. 357, 2005, art. 15).

#### **6.1.4 Decreto No. 21 de 2017.**

El decreto vigente en el país de Nicaragua presenta las disposiciones sobre los vertimientos de agua residual, definiendo en el capítulo V De los vertidos provenientes de sistemas de tratamiento a cuerpos de agua receptores, artículo 25, los valores máximos permisibles de las aguas del tratamiento del alcantarillado sanitario, pH de 6 - 9, nitrógeno total de 45 mg/L, fósforo total de 15 mg/L (Decreto No. 21, 2017, art. 25).

### **6.2 Normativa nacional**

Las normativas descritas en los siguientes ítems corresponden a las regulaciones establecidas en Colombia con respecto a las condiciones de los vertimientos a cuerpos de agua superficiales.

#### **6.2.1 Resolución No. 0631 de 2015.**

La resolución aborda los límites máximos permisibles en materia de vertimientos a cuerpos de agua superficiales y al alcantarillado, en consideración de las actividades realizadas a nivel industrial, en el comercio, por los operadores del servicio público y en las áreas domésticas. Se expone en el capítulo V, artículo 8, los parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos de aguas residuales generadas por los prestadores del servicio público de alcantarillado a los cuerpos de aguas superficiales, con una carga mayor a 3000 kg/día

de DBO<sub>5</sub>, estableciendo un pH de 6.00 a 9.00 y el análisis y reporte de los parámetros ortofosfatos, fósforo total, nitratos, nitritos y sulfatos (Resolución No. 0631, 2015, art. 8).

#### **6.2.2 Decreto No. 1076 de 2015.**

El Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible agrupa las normas reglamentarias preexistentes hasta el 2016 en materia de flora y fauna, recursos hídricos, aire y ruido, residuos sólidos y límites de servidumbre. Mediante el Libro 2 sobre el régimen reglamentario del sector ambiente, parte 2, título 3 de las aguas no marítimas, capítulo 3 del ordenamiento de recurso hídrico y vertimientos, se estipulan los usos del agua, criterios de calidad, sustancias de interés para el análisis de vertimientos, requisitos para los permisos de vertimiento, tecnologías para su gestión, la normativa que rige sobre las aguas residuales, registro de los vertimientos y las disposiciones sobre el monitoreo y análisis (Decreto No. 1076, 2015).

#### **6.2.3 Resolución No. 0689 de 2016.**

Por medio de la resolución se adopta el reglamento técnico sobre los límites máximos de fósforo y biodegradabilidad de los tensoactivos en detergentes y jabones, específicamente en el artículo 5 se define un límite máximo de contenido de fósforo del 0.65%, equivalente a 1.5% de pentóxido de fósforo, lo cual se identifica a través de los procesos descritos en la Norma Técnica Colombiana 5604 de 2008 (Resolución No. 0689, 2016, art. 8).

#### **6.2.4 Resolución No. 0330 de 2017.**

Por medio de la resolución se adopta el Reglamento Técnico para el Sector de agua Potable y Saneamiento Básico (RAS) y se derogan las resoluciones 1096 de 2000, 0424 de 2001, 0668 de 2003, 1459 de 2005, 1447 de 2005 y 2320 de 2009 anteriormente expedidas, esta resolución

aplica para los prestadores de servicios públicos de acueducto, alcantarillado y aseo, a entidades territoriales, entes de vigilancia, sector de agua potable, constructores y demás personas o entidades que laboren, diseñen, ejecuten y operen obras propias del sector de agua. Tiene como objetivo señalar los requisitos técnicos que se deben cumplir para diseños, obras y procedimiento del sector de agua y actividades complementarias (Resolución No. 0330, 2017).

## **7. Diseño metodológico**

### **7.1 Tipo de investigación y alcance**

En la presente investigación se maneja un diseño experimental de tipo exploratorio y descriptivo, llevando a cabo una serie de ensayos con el fin de establecer la viabilidad de la alternativa propuesta como un sistema de tratamiento terciario de aguas residuales municipales y en consideración de la carencia de referencias sobre el proyecto. Se realizó una toma de datos en campo para analizar el comportamiento de las variables monitoreadas durante la puesta en marcha de dicho método, lo anterior con un enfoque cuantitativo para la obtención de resultados que permitan emitir un concepto concluyente sobre la eficiencia de los materiales bioadsorbentes en la remoción de contaminantes de las aguas residuales municipales. El alcance de la investigación abarca los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales implementados actualmente, para mejorar la remoción de nutrientes y la calidad de los cuerpos de agua receptores (Universidad Naval, 2016).

### **7.2 Recolección de los materiales y obtención del agua residual municipal**

Para el desarrollo del proyecto los materiales bioadsorbentes, conchas de ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y conchas de almeja (*Polymesoda* sp.), fueron obtenidos en los bancos conformados en la Ciénaga Grande de Santa Marta y en la orilla de las playas de Salgar en el municipio de Puerto Colombia, respectivamente, la roca coralina (*Coquina*) fue recolectada en los espolones ubicados en las playas de Salgar (ver anexo A, figura 17). El agua residual municipal utilizada durante los montajes fue suministrada por personal técnico de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) El Pueblo, ubicada en el Suroccidente de Barranquilla, adquirida en el flujo



de salida de los módulos conformados por lagunas de estabilización que implementa la estación (ver figura 2), (CRA, 2017).

La toma de muestras de agua residual se llevó a cabo conforme a lo dispuesto en la “*Guía para el Monitoreo de Vertimientos, Aguas Superficiales y Subterráneas*”, con un muestreo manual y puntual, a través de recipientes plásticos previamente lavados con agua y detergente, debidamente tapados y rotulados, almacenando las muestras en oscuridad y temperatura ambiente durante su transporte hasta el laboratorio (Decreto No. 1076, 2015, art. 2.2.3.3.4.13; IDEAM, 2010).

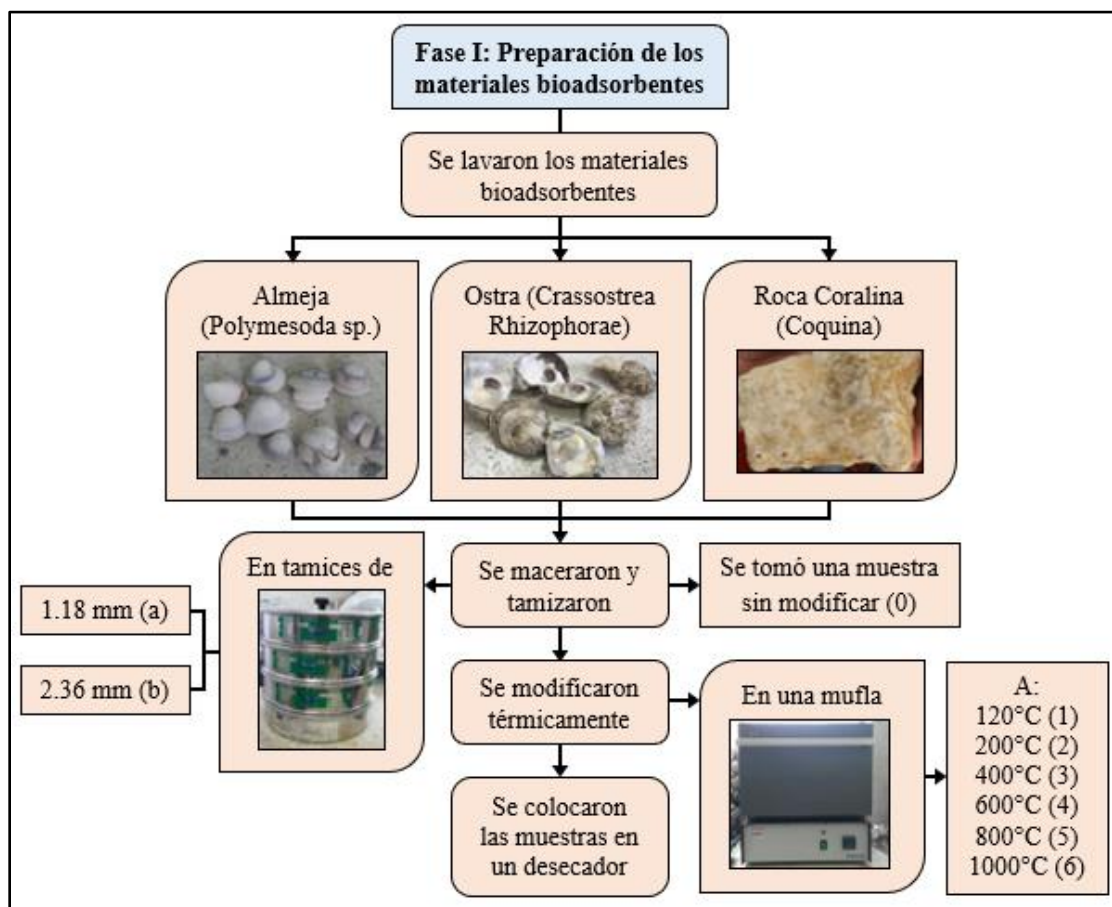
La medición de nutrientes se efectuó utilizando el equipo Espectrofotómetro Hach DR3900 solicitado en el Laboratorio de Química de la Universidad de la Costa, adquiriendo los sobres de reactivo en polvo para la determinación de nitratos, nitritos y sulfatos, y el reactivo líquido molibdovanadato de alto rango para medir fosfatos, en un punto autorizado. El pH metro EcoSense pH100A, el agitador Oxitop IS 6, la centrífuga Thermo Scientific Megafuge 8 de Heraeus y la mufla Thermo Scientific Thermolyne Premium, fueron suministrados por el laboratorio del Centro de Investigaciones en Tecnologías Ambientales (CITA), lugar en el que se llevaron a cabo los experimentos.

### **7.3 Fase I: Preparación de los materiales bioadsorbentes**

Los materiales bioadsorbentes fueron lavados en una solución diluida de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) y secados a temperatura ambiente, posteriormente se maceraron en morteros de porcelana y se tamizaron en una torre conformada por tamices de 2.36 mm, 1.18 mm y 300 micras, colectando únicamente las muestra con un tamaño de 1.18 mm (denominado a) y 2.36 mm (denominado b), (ver anexo A, figura 18), (Chang y Shih, 2015). Lo anterior permitió tomar

una muestra sin modificar de cada material y una muestra para ser sometida a una temperatura de 120°C durante 2 horas en una mufla, con el fin de eliminar la humedad.

Para la modificación térmica de los materiales bioadsorbentes, se procedió inicialmente a calentar las muestras a una temperatura de 120°C durante 2 horas y, posteriormente, se sometieron a temperaturas de 200, 400, 600, 800 y 1000°C, según el caso correspondiente, por un tiempo de 2 horas (Muñoz y Ramírez, 2017). Todas las muestras resultantes se preservaron en bolsas ziploc y se colocaron en un desecador para evitar su contaminación. En la figura 5 se observa el diagrama de flujo del proceso de preparación del material.

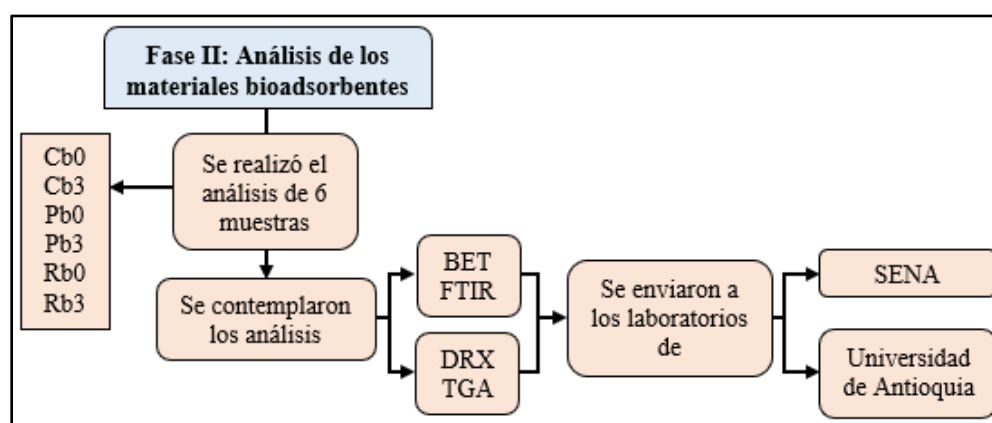


**Figura 5.** Diagrama de flujo de la Fase I: Preparación de los materiales bioadsorbentes. Fuente: Autores.

En la figura 5 se asignaron una serie de letras y números para los tamaños de partícula del material y la temperatura, respectivamente, con los cuales serán mencionados en los siguientes numerales. Los bioadsorbentes serán nombrados por medio de las iniciales de sus denominaciones científicas, conchas de almeja (P), conchas de ostra (C) y roca coralina (R), seguidos de la letra correspondiente a su tamaño y número de la modificación térmica aplicada (ver tabla 2).

#### 7.4 Fase II: Análisis de los materiales bioadsorbentes

Para identificar la composición de los tres materiales bioadsorbentes y su comportamiento durante el proceso de modificación térmica, se enviaron diferentes muestras al laboratorio del Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA) para el análisis de área superficial y porosidad (BET) y el análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), de igual forma se remitieron al laboratorio de la Universidad de Antioquia para el análisis de difracción de rayos X (DRX) y el análisis termogravimétrico (TGA). Las muestras analizadas se exponen en la figura 6, presentadas con las abreviaturas anteriormente descritas.



**Figura 6.** Diagrama de flujo de la Fase II: Análisis de los materiales bioadsorbentes. Fuente: Autores.

A continuación, se describen las condiciones bajo las cuales se enviaron las muestras de los tres materiales bioadsorbentes a los laboratorios para sus respectivos análisis.

#### **7.4.1 Análisis de BET.**

El análisis de BET fue realizado en el laboratorio del SENA utilizando el equipo ASAP 2020 marca Micromeritics, indicando que debido a su procedencia las muestras pueden contener en su mayoría óxidos de calcio y/o carbonato de calcio. Se analizaron 0.1 g de muestra, las condiciones de desgasificación se mantuvieron a una temperatura de 50°C durante 1 hora, aumentando dicho valor a razón de 5°C/min hasta alcanzar los 120°C y conservando dicha temperatura durante un tiempo de 12 horas. El gas implementado fue el nitrógeno (N<sub>2</sub>) como adsorbato a 77°K por aproximadamente 7 horas; se incluyó la determinación del tamaño del poro con la isoterma de adsorción y se tomaron 5 puntos para cada isoterma (adsorción y desorción), estableciendo el área superficial y la distribución de los poros (Grau, 2016).

#### **7.4.2 Análisis de DRX.**

El análisis de DRX fue realizado en el laboratorio de la Universidad de Antioquia por medio del equipo Difractómetro de Rayos X (DRX) XPert PANalytical Empyrean Serie II - Alpha1, Modelo 2012, utilizando condiciones estándar por reflexión en un paso de 0.05 y 50 segundos por paso, configurado con el goniómetro en omega/2Theta, material del ánodo de cobre, rango del escáner entre 5.005099997 y 69.999998393, tomando 2475 puntos en un escaneo continuo (Malvern Panalytical, 2019). El equipo cuenta con Software para análisis y cuantificación (HighScore Plus Software).

#### **7.4.3 Análisis de FTIR.**

El análisis de FTIR fue realizado en el laboratorio del SENA, utilizando el equipo IRAffinity -1 FTIR SHIMADZU, Serie: A213749, y condiciones estándar (Shimadzu, 2019).

#### **7.4.4 Análisis TGA.**

El análisis TGA fue realizado en el laboratorio de la Universidad de Antioquia utilizando una atmósfera de Nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto hasta alcanzar una temperatura de 900°C. Para lo anterior se empleó el equipo Thermal Analysis - TA Instruments, TGA 2950, DSC 2920, 1600 DTA (Grau, 2016).

### **7.5 Fase III: Pruebas de remoción de nutrientes**

Los experimentos realizados para evaluar la remoción de nutrientes en el agua residual municipal por medio del uso de los materiales bioadsorbentes se dividieron en dos etapas, inicialmente se llevaron a cabo pruebas a escala de laboratorio, en las que se simulaban las condiciones de un reactor con el objetivo de establecer las mejores características del material para la remoción y finalmente se aplicó dicho material a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo. El reactor fue construido durante el desarrollo del trabajo de grado denominado *“Construcción y puesta en marcha de un reactor tipo Batch a escala piloto para el tratamiento terciario de aguas residuales municipales de la ciudad de Barranquilla”*, efectuado en el marco del proyecto *“Desarrollo de un sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas mediante la implementación de filtración múltiple con material bioadsorbente y microalgas”*, con número de publicación internacional WO 2019/029755 A1.

#### **7.5.1 Pruebas a escala de laboratorio en condiciones simuladas.**

Con el propósito de garantizar el contacto permanente entre las muestras de los materiales bioadsorbentes y el agua residual, se realizaron los montajes en frascos con una capacidad de 500 mL en los cuales se insertó un imán para ser ubicados en el agitador Oxitop, en dichos frascos se depositaron 0.3 L (300 mL) de agua residual y una concentración de material que se describe a

continuación (ver anexo A, figura 19), (Huang et al., 2015). En los experimentos se manejaron concentraciones de 8 g/L (cantidad de 2.4 g en 0.3 L) y 12 g/L (cantidad de 3.6 g en 0.3 L) de roca coralina para cada una de las muestras obtenidas, no modificadas y modificadas térmicamente, y de 8 g/L (cantidad de 2.4 g en 0.3 L) de las conchas de almeja y las conchas de ostra modificadas a una temperatura de 400°C (ver tabla 2).

**Tabla 2**

*Montajes desarrollados en condiciones simuladas*

| Material                                      | Concentración y tamaño | Modificación térmica | Abreviatura |
|---|------------------------|----------------------|-------------|
| Conchas de Almeja<br>(Polymesoda sp.)         | 8 g/L de b             | 400°C                | Pb3         |
| Conchas de Ostra<br>(Crassostrea rhizophorae) | 8 g/L de b             | 400°C                | Cb3         |
|   |                        | 0                    | Ra0         |
|   |                        | 120°C                | Ra1         |
|   |                        | 200°C                | Ra2         |
|   | 8 g/L de a             | 400°C                | Ra3         |
|   |                        | 600°C                | Ra4         |
|   |                        | 800°C                | Ra5         |
|   |                        | 1000°C               | Ra6         |
| Roca Coralina (Coquina)                       |                        | 0                    | Rb0         |
|   |                        | 120°C                | Rb1         |
|   |                        | 200°C                | Rb2         |
|   | 12 g/L g de b          | 400°C                | Rb3         |
|   |                        | 600°C                | Rb4         |
|   |                        | 800°C                | Rb5         |
|   |                        | 1000°C               | Rb6         |

*Nota:* La abreviatura utilizada corresponde a la asignada en la figura 5 sobre el proceso de preparación del material bioadsorbente.

El análisis del agua inicial y posterior se realizó conforme a lo descrito en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, definiendo los códigos respectivos. Durante las pruebas efectuadas se monitorearon los parámetros de pH (código 4500- $H^+$ ) y temperatura ( $^{\circ}C$ ), (código 2550), con el pH metro, introduciendo el electrodo en la muestra de agua y registrando el resultado arrojado (Baird, Eaton y Rice, 2017; YSI, 2017). Los nutrientes se midieron con el equipo Espectrofotómetro Hach DR3900 tal como se describe en los siguientes puntos, con una frecuencia de medición de 1 hora durante un periodo de 4 horas y centrifugando la totalidad de las muestras a una velocidad de 4000 rpm durante 10 minutos, para retirar el material suspendido que pudiera alterar los resultados:

- **Fosfatos ( $PO_4$  - mg/L) y fósforo (P- mg/L), (código 4500-P):** Utilizando una pipeta graduada se vertieron 0.5 mL del reactivo molibdovanadato de alto rango (rango de 1.0 a 100.0 mg/L  $PO_4$ ) en 10 mL de agua residual depositada en una de las celdillas cuadradas de vidrio de 1 pulgada del equipo, agitando hasta obtener un color amarillo claro, dejando reaccionar por 7 minutos y midiendo en la prueba *Phosphorus, Reactive* (rango de 19  $\mu g/L$  a 100.0 mg/L), colocando inicialmente la celdilla con 10 mL de agua residual como blanco y posteriormente la muestra, registrando el valor arrojado para ambos parámetros (Baird et al., 2017; Hach, 2019; Onelab, 2019).
- **Nitratos ( $NO_3^-$  - mg/L), (código 4500- $NO_3^-$ ):** Se adicionó el contenido de un sobre del reactivo NitraVer 5 (rango de 0.3 a 30.0 mg/L  $NO_3^-N$ ) en 10 mL de agua residual depositada en una celdilla del equipo, agitando por 1 minuto hasta obtener un color naranja, dejando reaccionar por 5 minutos y midiendo en la prueba *Nitrate, Nitrogen* (rango de 0.01 a 35 mg/L), colocando inicialmente la celdilla con 10 mL de agua residual como blanco y

posteriormente la muestra, registrando el valor arrojado (Baird et al., 2017; Hach, 2019; Onelab, 2019).

- **Nitritos ( $\text{NO}_2^-$  - mg/L), (código 4500- $\text{NO}_2^-$ ):** Se adicionó el contenido de un sobre del reactivo NitriVer 2 (rango de 2 a 250 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N) en 10 mL de agua residual depositada en una celdilla del equipo, agitando por 1 minuto hasta obtener un color fucsia, dejando reaccionar por 10 minutos y midiendo en la prueba *Nitrite, Nitrogen* (rango de 0.002 a 250 mg/L), colocando inicialmente la celdilla con 10 mL de agua residual como blanco y posteriormente la muestra, registrando el valor arrojado (Baird et al., 2017; Hach, 2019; Onelab, 2019).
- **Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$  - mg/L), (código 4500-  $\text{SO}_4^{2-}$ ):** Se adicionó el contenido de un sobre del reactivo SulfaVer 4 (rango de 2 a 70 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en 10 mL de agua residual depositada en una celdilla del equipo, agitando hasta obtener una coloración blanca, dejando reaccionar por 5 minutos y midiendo en la prueba *Sulfate* (rango de 2 a 900 mg/L), colocando inicialmente la celdilla con 10 mL de agua residual como blanco y posteriormente la muestra, registrando el valor arrojado (Baird et al., 2017; Hach, 2019; Onelab, 2019).

Los parámetros mencionados fueron analizados por triplicado para el desarrollo de un análisis estadístico básico de los datos, con las variables que se presentan en el anexo C tabla 11 (Del Castillo y Salazar, 2018). En la figura 7 se observa el diagrama de flujo del proceso en condiciones simuladas.

### 7.5.2 Pruebas a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo.

Una vez culminados los montajes en condiciones simuladas, se procedió a realizar pruebas en un sistema terciario de tratamiento que contaba con dos reactores (material acrílico, altura de 1 m y capacidad de 6 litros cada uno) conectados entre sí en la parte superior a través de una serie de



tuberías externas de 1/2 pulgada de diámetro, en la parte interna de dichos reactores se encontraban dos tubos de 1 pulgada de diámetro y una altura de 0,94 m, los cuales presentaban tapones perforados en la parte inferior que permitían el paso del agua residual (Huang et al., 2015; Hamza, Iorhemen, Sheng y Tay, 2019).

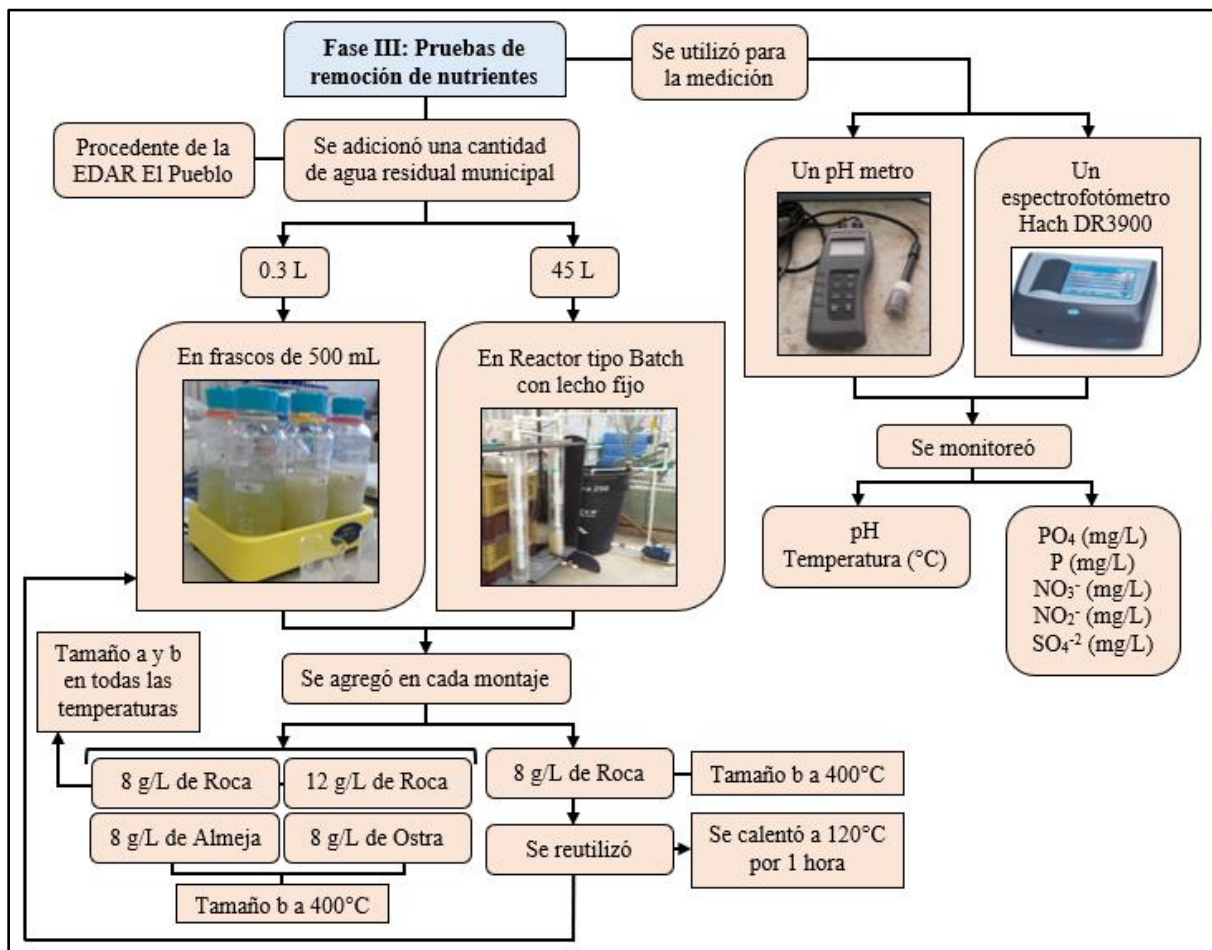
Las tuberías externas se comunicaban a su vez con un tanque de almacenamiento de agua acoplado a una bomba (Electrobomba PKM 60 con rodete periférico, caudal máximo de 40 L/min y presión de 57 PSI) que garantizaba la circulación de la misma, los dos reactores contaban con un sistema de aireación suministrado por una bomba (Laguna Air Pump Kit PT 1620, volumen de aire de 50 LPM y presión de 4.35 PSI) que se comunicaba con dos piedras porosas para la dosificación del aire (Hagen, 2019; Ho et al., 2016; Huang et al., 2015; Tienda Pedrollo, 2018).

Conforme a las pruebas anteriormente descritas, se estableció que el material a emplear en el reactor tipo Batch era la Roca Coralina en un tamaño de 2.36 mm, una concentración de 8 g/L y modificada térmicamente a una temperatura de 400°C, en un volumen de 45 L como condición necesaria para el funcionamiento del reactor (ver anexo A, figura 20). El material fue depositado en los tubos internos de los dos reactores, los cuales tenían tres aberturas divididas por mallas que sostenían una cantidad de 60 g cada una para facilitar el contacto con el agua residual que ingresaba a través de dichos tubos con un caudal de 0.059 L/s, actuando como lecho fijo.

El caudal fue establecido a través del método de aforo volumétrico, tomando una probeta y un cronómetro para medir el tiempo (t) de llenado en un volumen definido (V), obteniendo un valor promedio de tiempo de 17.03 segundos y volumen de 1 litro, realizando el cálculo descrito en el anexo C, tabla 11 (Ardila y Duque, 2014). Se monitorearon los parámetros anteriormente mencionados en el agua sin tratamiento y posteriormente con una frecuencia de medición de 1

hora durante un periodo de 6 horas, analizando de igual forma el comportamiento de los contaminantes durante un lapso de 20 y 24 horas de funcionamiento del reactor tipo Batch (Ho et al., 2016); en la figura 7 se observa el diagrama de flujo sobre las pruebas de remoción de nutrientes en el reactor.

El material proveniente del reactor fue reutilizado luego de ser tratado a 120°C durante 1 hora (para la remoción de humedad), con una concentración de 8g/L en 0.3 L de agua residual y monitoreando los parámetros ya indicados con una frecuencia de medición de 1 hora durante un periodo de 4 horas (ver figura 7), (Muñoz y Ramírez, 2017).



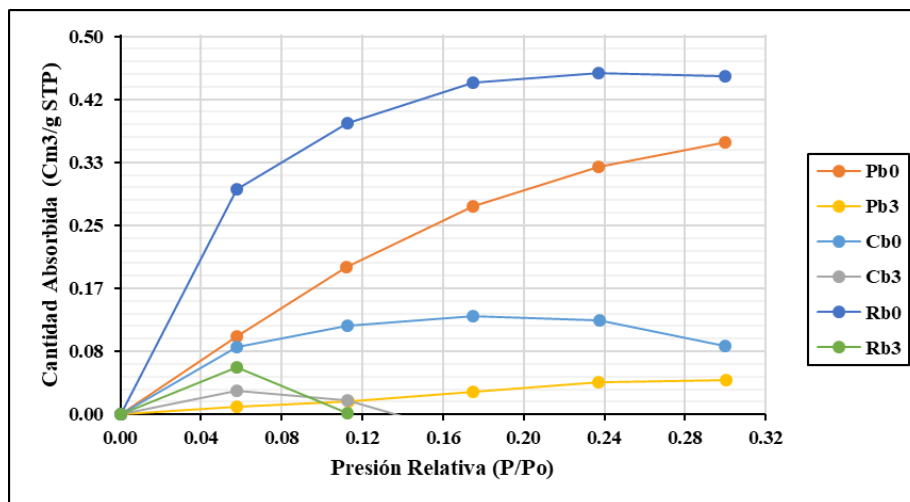
**Figura 7.** Diagrama de flujo de la Fase III: Pruebas de remoción de nutrientes. Fuente: Autores.

## 8. Resultados y discusión

### 8.1 Análisis de los materiales bioadsorbentes

#### 8.1.1 Análisis de BET.

En la figura 8 se observa el comportamiento de las isothermas de adsorción de nitrógeno de las muestras evaluadas, las cuales presentan características de tipo II y III según la clasificación definida por la IUPAC (ve figura 3); para el caso de los materiales Pb0, Cb0 y Rb0 de tipo II, se establece que son bioadsorbentes no porosos o macroporosos con un diámetro superior a 50 nm y una capacidad de adsorción monocapa o multicapa, mientras que los materiales modificados térmicamente, Pb3, Cb3 y Rb3, son de tipo III, lo cual indica que la interacción entre el material bioadsorbente y el adsorbato es débil, sin la formación de una monocapa en condiciones no porosas o macroporosas (Grau, 2016; Kaneko et al., 2015).



**Figura 8.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77°K de las muestras de almeja, ostra y roca sin modificar y modificadas.

Fuente: Autores.

Los resultados identificados para la roca coralina se relacionan con los reportados en distintas investigaciones que han efectuado la caracterización de materiales adsorbentes que contienen

calcio, tal como la dolomita y la zeolita clinoptilolita modificada, presentando isothermas tipo II y III; con respecto al área superficial, la dolomita con un valor de  $1.83 \text{ m}^2/\text{g}$  se asemeja al área de la roca sin modificar (ver tabla 3), la cual se reduce notablemente durante la modificación térmica a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  y aumenta nuevamente a los  $600^\circ\text{C}$  (Castruita et al., 2015; Samudio, 2018). Para el caso de la muestra Cb0, el área superficial es menor a un valor de referencia de  $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$  (ver tabla 3) y el diámetro de poro estimado por medio de la isoterma es mayor a un diámetro promedio de poro de  $0.2 \text{ nm}$  para las conchas de ostra molida (Chang, Kuo y Liu, 2019).

Lo anterior se evidencia de igual forma para las muestras Cb3 y Pb3, al encontrarse valores de área superficial de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  para la almeja y la ostra respectivamente (calcinadas a  $900^\circ\text{C}$ ), con diámetros de poro comprendidos entre  $8$  y  $11 \text{ nm}$  en isothermas tipo IV (Ferraz et al., 2018). En otras investigaciones se ha encontrado que, al incrementar la temperatura de calcinación se aumenta el área superficial del material, comprendido entre  $1.8$  y  $64.6 \text{ m}^2/\text{g}$  (Alidoust et al., 2015), lo cual no se evidencia en los resultados obtenidos en la presente investigación (ver tabla 3). Por ello, con el fin de descartar posibles alteraciones del material bioadsorbente durante el análisis efectuado, los resultados fueron sometidos a un proceso de verificación por parte del laboratorio.

**Tabla 3**

*Área superficial BET de los materiales analizados*

| Material | Área superficial                         |
|----------|--|
| Pb0      | $1.5199 \pm 0.1677 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Pb3      | $0.2749 \pm 0.0608 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Cb0      | $0.2887 \pm 0.0641 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Cb3      | $0.0493 \pm 0.0000 \text{ m}^2/\text{g}$ |

|     |  |
|-----|--|
| Rb0 | $1.4163 \pm 0.1134 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Rb2 | $1.3931 \pm 0.0328 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Rb3 | $0.0040 \pm 0.0000 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| Rb4 | $0.1273 \pm 0.1138 \text{ m}^2/\text{g}$ |

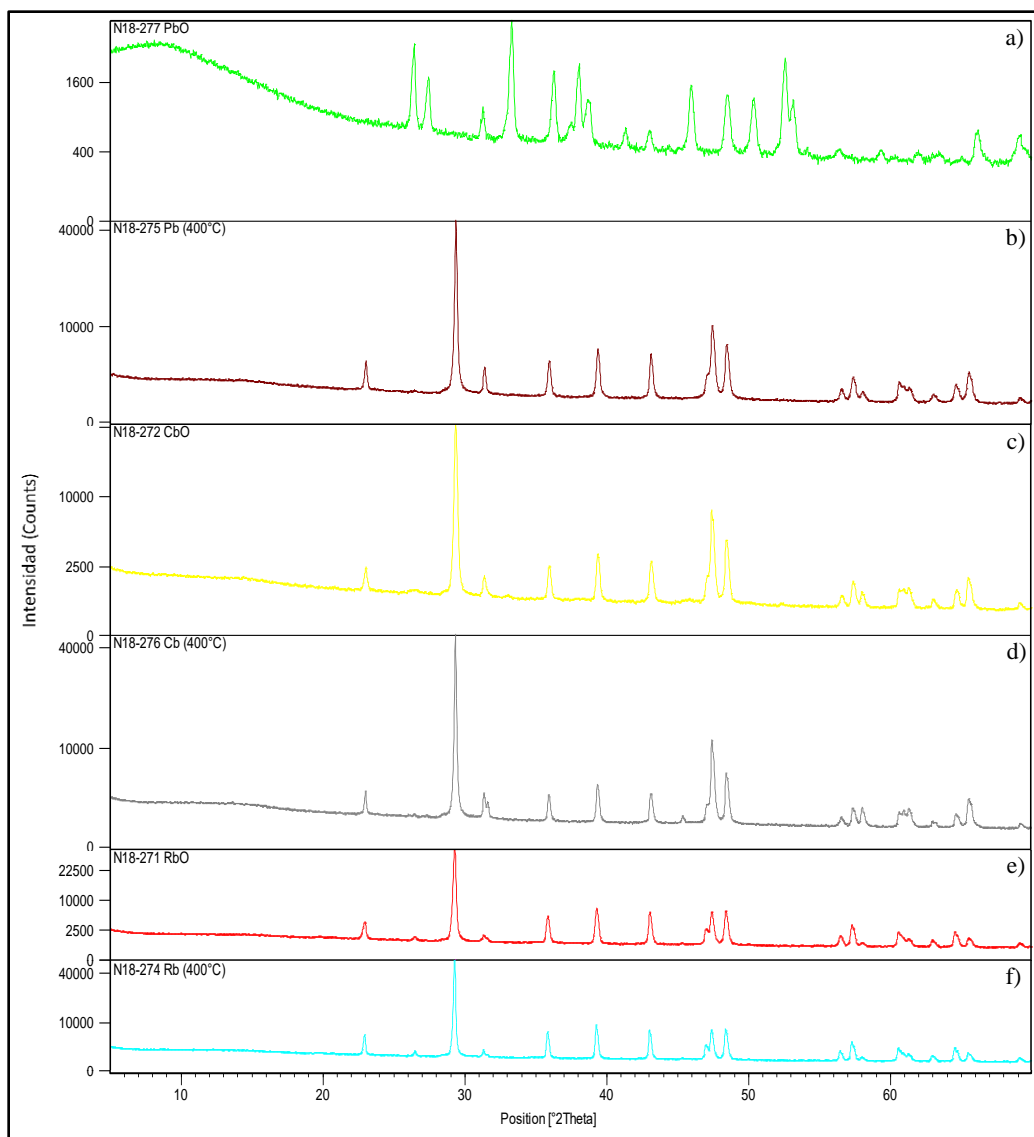
---

*Nota:* Los valores fueron reportados por el SENA.

### 8.1.2 Análisis de DRX.

En la figura 9 se exponen los difractogramas de las muestras analizadas, lo cual permite evidenciar que los picos cristalinos obtenidos son característicos de materiales que están compuestos por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), con la forma del mineral aragonita ( $2\theta = 23^\circ$ ,  $29.4^\circ$ ,  $35.9^\circ$ ,  $39.4^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $47.4^\circ$ ,  $48.5^\circ$ ) para la muestra Pb0 y del mineral calcita ( $2\theta = 26.2^\circ$ ,  $27.3^\circ$ ,  $38.7^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $48.3^\circ$ ,  $50.3^\circ$ ,  $52.8^\circ$ ,  $53.2^\circ$ ) para las muestras Cb0 y Rb0, dichos resultados guardan relación con lo reportado por diferentes investigadores que han identificado la composición de almejas como la *meretrix meretrix*, de residuos de ostras provenientes de diferentes mercados y de la piedra caliza (Asikin et al., 2015; Chang et al., 2019; Ferraz et al., 2018; Werner, 2016).

De igual forma se evidencia que la modificación térmica de la almeja (Pb3) generó un cambio en su estructura cristalina (ver figura 9), quedando con la forma de la calcita, sin embargo, para las muestras Cb3 y Rb3 se mantuvieron los picos de la muestra inicial, conforme a los patrones de DRX hallados por diferentes autores al someter conchas de ostras molidas a temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  (Chen et al., 2019; Djon, Djobo, Elimbi y Manga, 2016).

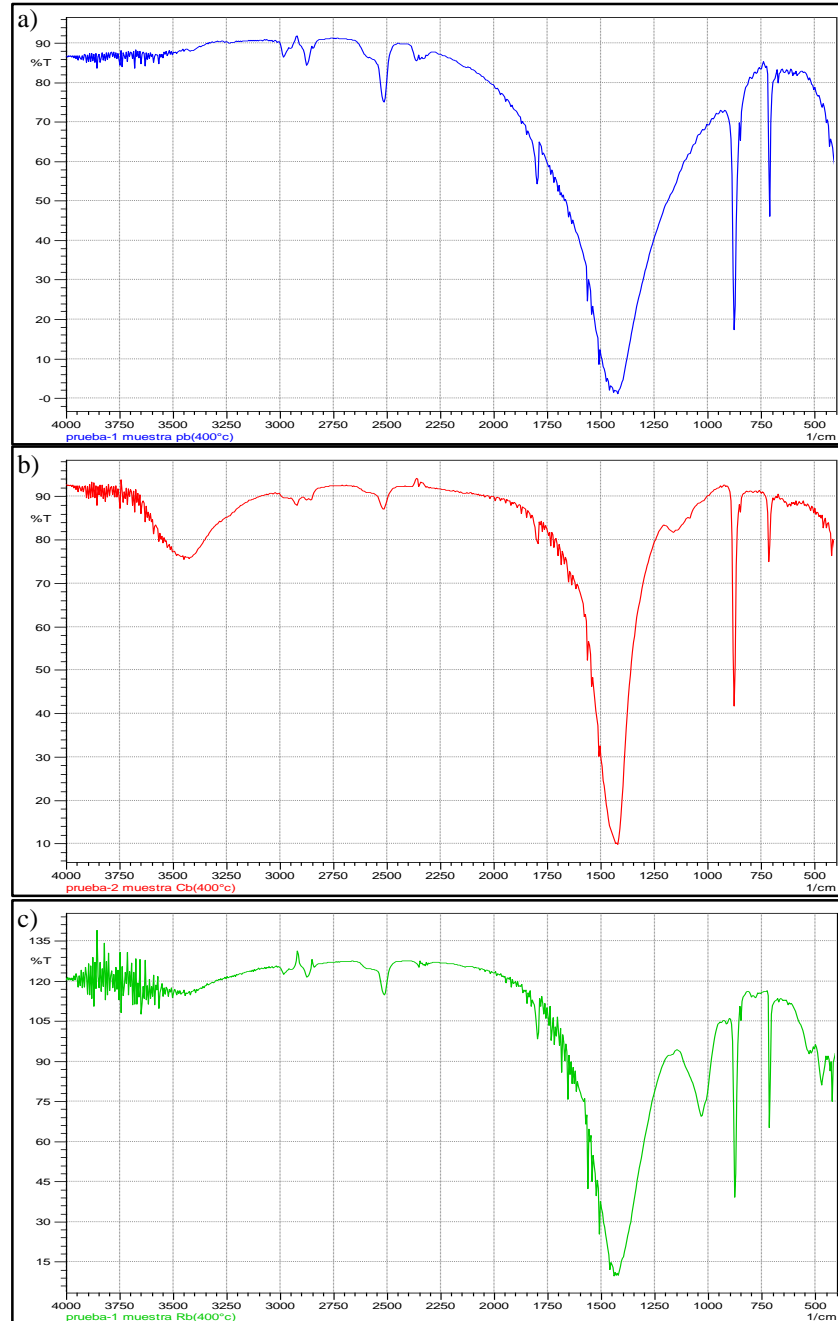


**Figura 9.** Difractogramas de las muestras Pb0 (a), Pb3 (b), Cb0 (c), Cb3 (d), Rb0 (e) y Rb3 (f). Fuente: Universidad de Antioquia.

### 8.1.3 Análisis de FTIR.

Los espectros presentados en la figura 10 revelan las bandas propias del anión carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), por lo que se demuestra la presencia de calcita en las muestras modificadas térmicamente, Pb3, Cb3 y Pb3, tal como se mencionó anteriormente, identificándose los modos de vibración del mineral comprendidos entre  $712 - 713 \text{ cm}^{-1}$ ,  $870 - 877 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1420 - 1428 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1797 - 1798 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2514 - 2515 \text{ cm}^{-1}$  (ver tabla 4), lo cual es reportado en las investigaciones que

involucran el estudio de la composición de almejas, conchas de ostras y materiales como la dolomita (Asikin et al., 2015; Chang et al., 2019; Djon et al., 2016; Samudio, 2018).



**Figura 10.** Espectros FTIR de las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c). Fuente: SENA.

Las bandas de adsorción de las muestras evaluadas (ver tabla 4) presentan características similares, indicando que la composición del material con CaCO<sub>3</sub> permanece durante la

modificación a una temperatura de 400°C, así mismo, se establece que para la muestra Pb0 el pico No. 4 es propio del mineral aragonita y los picos No. 10 de Pb0, Cb0 y Cb3 corresponden a la presencia del grupo OH de las moléculas de agua (Cong et al., 2018; Djon et al., 2016; Elgueta, Núñez, Oyarzún y Varaprasad, 2018).

**Tabla 4**

*Bandas de adsorción de las muestras modificadas y sin modificar*

| Pico<br>No. | Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) |         |         |         |         |         |
|-------------|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|             | Pb0                                | Pb3     | Cb0     | Cb3     | Rb0     | Rb3     |
| 1           | 418.57                             | 430.14  | 418.57  | 418.57  | 471.62  | 471.62  |
| 2           | 712.73                             | 712.73  | 712.73  | 713.69  | 712.73  | 712.73  |
| 3           | 861.25                             | 874.76  | 876.68  | 876.68  | 875.72  | 874.76  |
| 4           | 1083.08                            | --      | --      | --      | 1031.00 | 1032.93 |
| 5           | 1512.26                            | 1507.43 | 1419.67 | 1419.67 | 1427.39 | 1421.60 |
| 6           | 1788.09                            | 1798.70 | 1793.88 | --      | 1793.88 | 1798.70 |
| 7           | 2498.89                            | 2360.01 | 2378.33 | --      | 2362.90 | 2353.16 |
| 8           | 2522.04                            | 2512.39 | 2514.32 | 2516.25 | 2512.39 | 2512.39 |
| 9           | 2987.86                            | 2874.06 | 2874.06 | 2920.35 | 2874.06 | 2874.06 |
| 10          | 3416.08                            | 2982.08 | 3416.08 | 3447.91 | 2982.08 | 2984.01 |

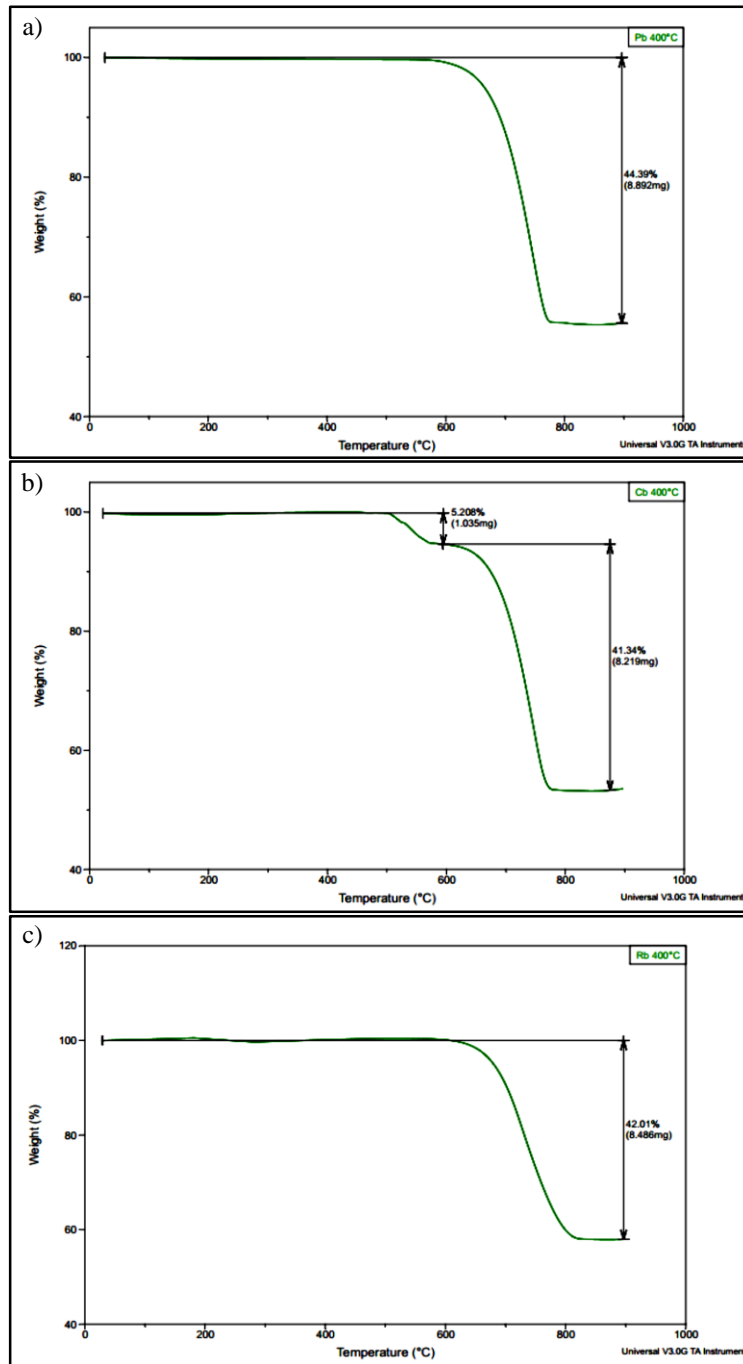
*Nota:* Los valores fueron reportados por el SENA.

#### 8.1.4 Análisis TGA

Los termogramas presentados en la figura 11 permiten identificar que la pérdida de peso de las muestras Pb3, Cb3 y Rb3 se da a una temperatura superior a los 600°C hasta alcanzar los 800°C, con porcentajes de pérdida de 44,39% (8,892 mg), 41,34% (8,219 mg) y 42,01% (8,486 mg), respectivamente, dichos resultados se relacionan con lo reportado por diferentes autores al determinar porcentajes superiores al 35% en diferentes muestras en polvo de conchas de almeja y de ostra (Ferraz et al., 2018). Los resultados reflejan la presencia de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>)



en las tres muestras, al observarse la descomposición de dicho compuesto en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) durante la pérdida de peso registrada, tal como se reporta en la literatura (Elgueta et al., 2018; Cong et al., 2018).



**Figura 11.** Termogramas de las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c). Fuente: Universidad de Antioquia.

## 8.2 Evaluación de la remoción de nutrientes

### 8.2.1 Pruebas a escala de laboratorio en condiciones simuladas.

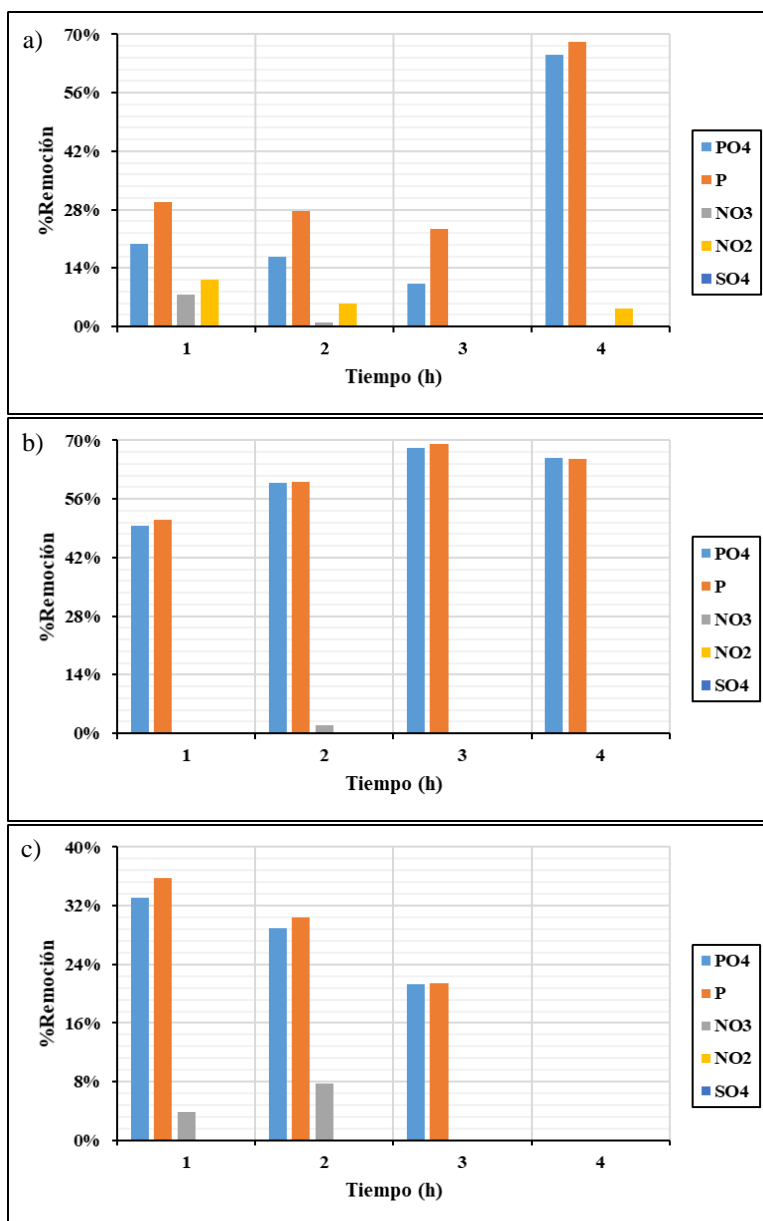
Durante el desarrollo de los experimentos se llevaron a cabo una serie de pruebas preliminares con el fin de establecer las muestras que serían evaluadas, por medio de lo cual se identificó que, el material bioadsorbente roca coralina reportaba resultados de remoción de nutrientes favorables con respecto a las conchas de almeja y de ostra. Una vez analizado lo encontrado en las pruebas preliminares, se establece que el material que presentó el mejor comportamiento fue la roca coralina y que las condiciones de concentración más propicias eran de 8 y 12 g/L, con un tamaño de partícula de 1.18 mm (a) y 2.36 mm (b), por lo tanto, los experimentos siguientes se realizaron bajo estas condiciones.

Cabe mencionar que, a nivel general se evidenció que el aumento en la temperatura de tratamiento del material bioadsorbente, superior a los 200°C, permitía una mayor reducción de los nutrientes presentes en el agua residual municipal, lo que se relaciona con un incremento en el área superficial con respecto al material natural (sin tratamiento).

Las pruebas efectuadas con la roca coralina a una concentración de 8 g/L del tamaño a y 12 g/L de los tamaños a y b, presentaron un comportamiento similar en la adsorción de los nutrientes, con mayores porcentajes de remoción en los parámetros de  $\text{PO}_4$  y P, sin embargo, no se obtuvieron valores significativos en los otros nutrientes evaluados,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_4$ . Para el caso de las muestras en una concentración de 8 g/L y tamaño a, se logró una mayor remoción de  $\text{PO}_4$  y P con la roca modificada a 400°C, luego de un periodo de 4 h, con porcentajes del 65% y 68% respectivamente (ver figura 12 a).

Las muestras con una concentración de 12 g/L y tamaño a, alcanzaron una remoción de  $\text{PO}_4$  y P del 68% y 69%, respectivamente, luego de un periodo de contacto de 3 h entre la roca modificada a 600°C y el agua residual (ver figura 12 b). En los experimentos anteriormente descritos, realizados con las muestras de roca en un tamaño de 1,18 mm, se observó la desintegración del material debido a su tamaño reducido y a la continua agitación del agua, generando turbiedad y material suspendido, condiciones que no hacen de esta una alternativa viable para el tratamiento de las aguas residuales.

Los ensayos realizados con las muestras en una concentración de 12 g/L y tamaño b, reportaron una mayor remoción de  $\text{PO}_4$  y P luego de un periodo de 1 h de contacto entre el agua residual y la roca modificada a 200°C, con porcentajes del 33% y 36% respectivamente (ver figura 12 c). Estos resultados permiten establecer que, la roca coralina en una concentración de 8 g/L del tamaño a y 12 g/L de los tamaños a y b son eficientes en la remoción de fosfatos y fósforo, sin embargo, su capacidad de adsorción se ve limitada para los contaminantes nitratos, nitritos y sulfatos, lo que no es beneficioso para su implementación debido a que no permiten reducir la concentración de la totalidad de los nutrientes que proceden de los efluentes de una EDAR y que afectan los cuerpos de agua superficiales receptores.



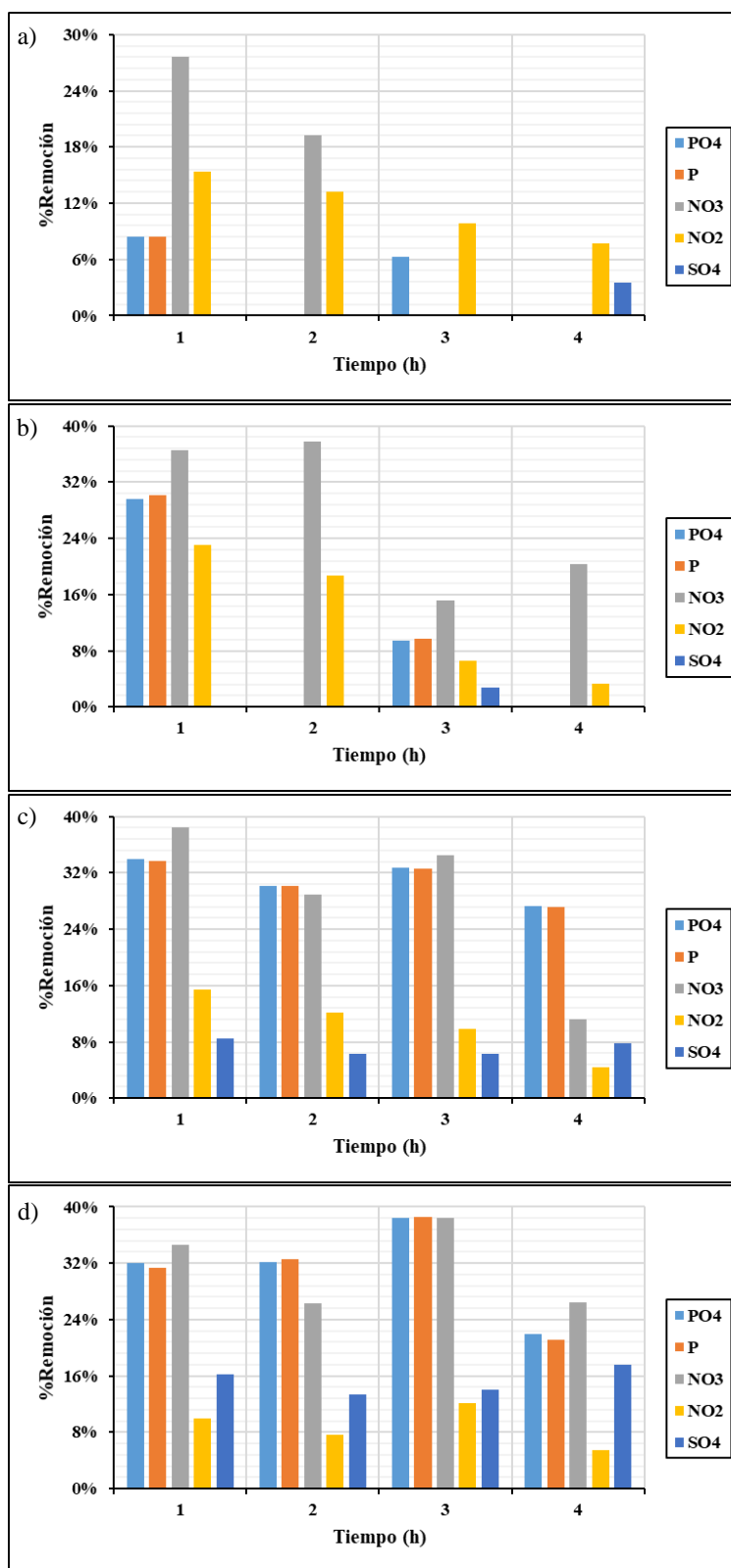
**Figura 12.** Porcentajes de remoción obtenidos en los montajes a escala de laboratorio con las muestras Ra3 con 8 g/L (a), Ra4 con 12 g/L (b) y Rb2 con 12 g/L (c). Fuente: Autores.

Con respecto a los montajes analizados con las muestras de roca en una concentración de 8 g/L y tamaño b, la capacidad de adsorción de los materiales sin modificar y tratados a 120°C fue mayor para el caso de los nitratos en la primera hora, con porcentajes del 28% y 37% respectivamente (ver figura 13 a y b). No obstante, la remoción es menos significativa para los otros nutrientes en la muestra sin modificar, mientras que en la muestra calentada a 120°C se

removió un 30% de  $\text{PO}_4$  y P, y un 23% de  $\text{NO}_2$  luego de 1 h, con valores mínimos en la remoción de  $\text{SO}_4$  (ver figura 13 b).

Para el caso de las muestras de roca modificadas a  $200^\circ\text{C}$ , en una concentración de 8 g/L y tamaño b, se obtuvieron porcentajes de remoción mayores en los nutrientes  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_3$  presentando valores de eliminación superiores al 30% en dichos parámetros en la primera hora. Sin embargo, la remoción fue menor al 15% en  $\text{NO}_2$  y al 9% en  $\text{SO}_4$  (ver figura 13 c).

Las muestras de roca modificadas a  $600^\circ\text{C}$ , en una concentración de 8 g/L y tamaño b, presentaron un comportamiento similar al anterior, con valores de remoción superiores al 35% en  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_3$  en la tercera hora, del 12% en  $\text{NO}_2$  y mayores al 14% en  $\text{SO}_4$  (ver figura 13 d). De igual manera, se registró un aumento en el pH de la muestra Rb4 a medida que el material se desintegraba y generaba una mayor turbiedad, pasando de un valor de 7,9 a 8,46 en 4 horas, lo que supone un problema para dar cumplimiento a los valores límites establecidos en la normativa de vertimientos vigente.



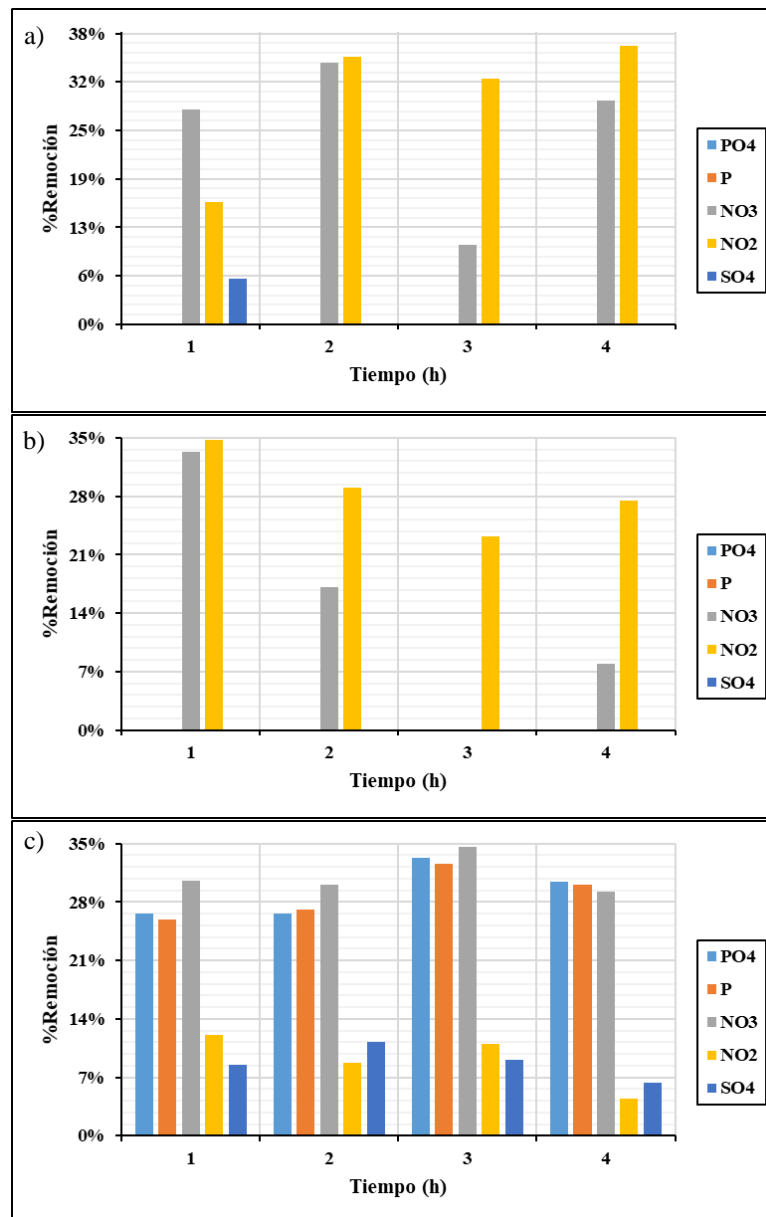
**Figura 13.** Porcentajes de remoción obtenidos en los montajes a escala de laboratorio con las muestras Rb0 (a), Rb1 (b), Rb2 (c) y Rb4 (d). Fuente: Autores.

Debido al comportamiento de adsorción especificado para la roca coralina, se determinó que el mejor material correspondía al modificado a 400°C por la remoción monitoreada y que se menciona más adelante, en donde se compara su capacidad de adsorción con las conchas de almeja y de ostra bajo las mismas condiciones, presentando las gráficas respectivas con los porcentajes de remoción para su análisis (ver figura 14). Dichos porcentajes se determinaron por medio del cálculo descrito en el anexo C, tabla 11, realizando la caracterización inicial del agua residual antes de llevar a cabo los montajes, exponiendo las concentraciones de los nutrientes en el tiempo cero (0) por medio de las tablas 6, 7, 8, 9 y 10 en el anexo B.

Los experimentos con la muestra modificada a 400°C, en una concentración de 8 g/L y tamaño b, presentaron un comportamiento de remoción eficiente de los parámetros  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_3$ , con porcentajes de remoción superiores al 30% en dichos nutrientes y al 10% en  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_4$  (ver figura 14 c), manteniendo un pH menor a 8.1 y una temperatura promedio de 23.7°C (ver anexo B, figura 21 c), características que posibilitan un aumento en la calidad de los efluentes generados. En comparación con la capacidad de adsorción de las muestras Pb3 y Cb3, se observa que dichos materiales no reportan una reducción de  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{SO}_4$ , evidenciándose únicamente una remoción superior al 30% de  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}_2$  (ver figura 14 a y b), registrando un aumento en la concentración de  $\text{PO}_4$  y P (ver anexo B, figura 21 a y b), comportamiento que revela la deficiencia de los materiales en su posterior uso como un lecho fijo para el tratamiento de las aguas residuales analizadas.

Los anteriores resultados permitieron identificar que la muestra Rb3, en una concentración de 8 g/L, era la más eficiente en la remoción de los parámetros evaluados, en concordancia con diferentes investigaciones que han demostrado la capacidad de remoción de contaminantes,

como los metales pesados, de los materiales sinterizados a 400°C (Mopoung, Namahoot y Sriprang, 2014; Muñoz y Ramírez, 2017).



**Figura 14.** Porcentajes de remoción obtenidos en los montajes a escala de laboratorio con las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c). Fuente: Autores.

El comportamiento de adsorción anteriormente evaluado para la roca coralina se relaciona con sus características y procedencia, puesto que al ser una roca sedimentaria cuenta con agregados



de diferentes conchas que, al estar integradas, ampliando la capacidad de adsorción de los nutrientes. Esto se debe a la mayor cantidad de poros que aumentan el área de contacto y la accesibilidad de las moléculas con un tamaño reducido, de igual forma, al ser sometida a temperaturas altas se modifica la superficie del bioadsorbente y se presenta un incremento en el tamaño de los poros (Ahn et al., 2016).

De acuerdo con Rios y Velasquez (2016), para el aprovechamiento del carbonato de calcio proveniente de la roca coquina, es recomendable macerarla y tamizarla en tamaños inferiores a 4.75 mm, corroborando así los resultados obtenidos del mejor tamaño de partícula que fue de 2.36 mm. Para conseguir el compuesto de las conchas y de la roca coralina, se hace necesario que sean sometidas a un proceso de calcinación, puesto que de ello dependerá su concentración, es así, que a temperaturas superiores a los 400°C la roca presenta mayor adsorción debido a que aumenta su densidad, los espacios en los poros y la concentración de  $\text{CaCO}_3$ , este último genera una mayor afinidad con los nutrientes presentes en el agua residual (Rios y Velasquez, 2016).

Diferentes autores han establecido que, la capacidad de adsorción de las conchas de ostra es mayor cuando el material se calcina en comparación con su estado natural, así mismo, al disminuir el tamaño de partícula se aumenta el área superficial y, por ende, la adsorción de nutrientes. Se han obtenido porcentajes de eliminación de fosfatos del 56.3% al poner en contacto el agua, que presenta una concentración del contaminante de 12 g/L, con 50 g/L del adsorbente en un tamaño menor a 0.125 mm, durante 2 horas, y una remoción mayor al 98.1% luego del contacto con 1 mg/L de adsorbente calcinado a 900°C (Marques et al., 2017).

El aumento en la temperatura de calcinación del material y las condiciones en un medio con pH neutro, posibilitan una mejor eliminación del contaminante, siendo poco determinante el tiempo de contacto para estos casos (Li y Yen, 2015). Al utilizar polvo de conchas con un

diámetro menor a 100  $\mu\text{m}$ , calcinado a 800 y 1000°C, la estructura densa cambia y adquiere mayor porosidad, sirviendo incluso para la remoción de turbiedad en el agua y su clarificación (Ahn et al., 2016). El comportamiento descrito guarda relación con los resultados anteriormente mencionados, es decir, a medida que se aumentaba la temperatura de calcinación para modificar la roca coralina se mejoraba su capacidad de adsorción, obteniendo porcentajes de remoción favorables para cada uno de los nutrientes evaluados (ver figura 14 c), con respecto al área superficial se esperaba la misma tendencia, por lo que dichos resultados se encuentran sometidos a un proceso de verificación por parte del laboratorio respectivo (ver tabla 4).

Las diferentes investigaciones realizadas con conchas de ostra han demostrado que dichos materiales reducen la turbiedad generada en el efluente y que el pH de los montajes se mantiene estable, siempre y cuando no se desintegre el material, sin experimentar un incremento en la alcalinidad del agua residual (Ergas, Feng, Rodriguez, Stocks y Tong, 2017). Esto es similar a la estabilidad monitoreada en el pH del agua residual con el material calcinado a 400°C, sin observar la desintegración acelerada del bioadsorbente (ver anexo B, tabla 8).

Al utilizar las conchas de ostra en un sistema acoplado con partículas de pirita y arena de cuarzo, se reportan valores de remoción considerables al pasar de  $104.87 \pm 1.15 \text{ mg/L}$  a  $63.14 \pm 1.34 \text{ mg/L}$  para el  $\text{NO}_3$  y de  $39.36 \pm 0.21 \text{ mg/L}$  a  $37.56 \pm 0.40 \text{ mg/L}$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ , con un pH de 7.59 (Ergas et al., 2017). De igual forma, los valores de sulfato evaluados durante los montajes no presentaron una remoción significativa con respecto a su concentración inicial, pasando de 47.33 mg/L a 43 mg/L en la tercera hora de medición (ver anexo B, tabla 8).

El comportamiento en la remoción de sulfatos se articula con las investigaciones que se han realizado con las conchas de ostras, las cuales han sido recolectadas y utilizadas para remover metales pesados, luego de ser trituradas para aumentar el área superficial que entra en contacto

con el contaminante. A través de dichos estudios se ha identificado que, el aumento en la concentración del contaminante reduce la capacidad de adsorción del material, al ser insuficiente sus poros para dicha cantidad, exponiendo que la adsorción se debe al intercambio entre el calcio y el contaminante (Barajas, Díaz, Hernández, Pérez y Ramón, 2019), por lo que la baja reducción del sulfato se debe a los altos valores medidos en el agua residual municipal evaluada.

Este comportamiento es ampliamente conocido, debido que, al usar materiales adsorbentes como las zeolitas, actuando como medio filtrante de aguas residuales, se han monitoreado porcentajes de remoción del 50% en contaminantes como el nitrógeno amoniacal, identificando que cuando se aumenta la concentración de este el espacio para la adsorción no es suficiente y se reduce la eliminación (Bonilla, Chica, Manrique, Otálora y Salamanca, 2015).

Además, a medida que pasa el tiempo de contacto el material modificado continúa adsorbiendo los nutrientes con una menor celeridad, lo que se debe al agotamiento de los sitios de unión del material ante las altas concentraciones presentes en el agua residual (Marques et al., 2017). Es importante mencionar que, las almejas constituyen especies distribuidas en toda la zona costera, estas han demostrado ser eficientes en la adsorción de los contaminantes provenientes de los efluentes de los sistemas de tratamiento y las escorrentías superficiales, también han sido analizadas para la recuperación de zonas eutrofizadas por la presencia de fósforo y nitrógeno (Banks et al., 2019).

Al implementar almejas en cuerpos eutrofizados se han obtenido porcentajes de remoción menores al 10%, sin embargo, se ha establecido que su presencia facilita el trabajo de otros medios de remoción para mejorar la calidad del agua (Banks et al., 2019; Gomes et al., 2018). Por lo anterior, considerando que la almeja y la roca fueron obtenidos en las Playas de Salgar, es posible afirmar que esta hace parte de la composición de la roca sedimentaria, incidiendo en la

capacidad de este material para la adsorción de nutrientes presentes en las aguas residuales municipales.

En los montajes realizados con las muestras modificadas a una temperatura de 800 y 1000°C, se observó la formación de turbiedad y nata en el agua residual (ver anexo A, figura 19), condiciones que no pudieron ser removidas en el proceso de centrifugación y dificultaron la medición de los parámetros, por lo que no se continuaron realizando dichos análisis. Lo anterior permite evidenciar que el material se desintegra a una temperatura superior a 600°C, registrando valores de pH entre 12.4 y 12.8 producto del alto contenido de óxidos de calcio (CaO) en la roca, tal como se mencionó en el análisis termogravimétrico (Elgueta et al., 2018).

Estas condiciones se han evidenciado en la literatura al estudiarse la formación de CaO en los materiales bioadsorbentes modificados a temperaturas superiores a los 600°C, con una mayor presencia del compuesto a los 900°C y monitoreándose valores de pH superiores a 9, lo cual se debe a la hidratación ( $\text{CaO}(\text{OH})_2$ ) y posterior disociación en iones hidroxilos ( $2\text{OH}^-$ ) de los óxidos de calcio (Alidoust et al., 2015).

### **8.2.2 Pruebas a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo.**

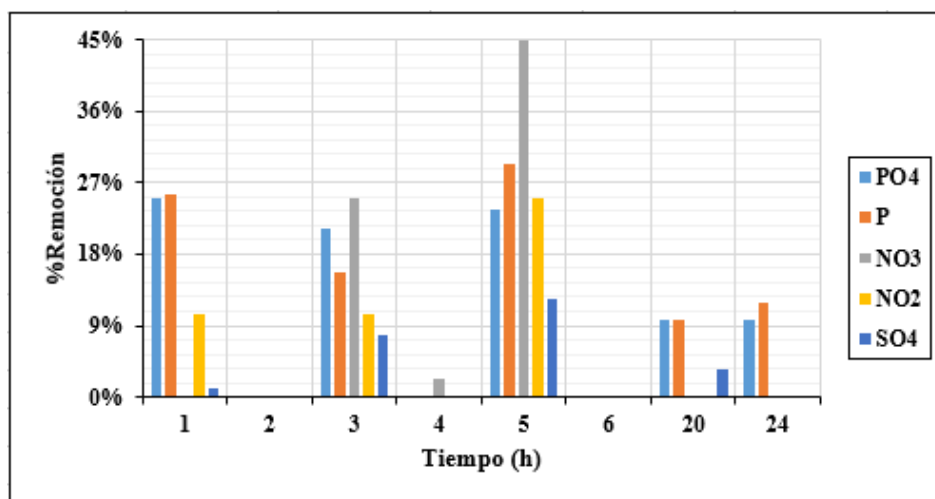
Al depositar el material en el reactor, roca coralina en una concentración de 8 g/L, tamaño b y modificada térmicamente a 400°C, se comprueba que la concentración de los contaminantes no presenta cambios significativos durante las primeras 4 h, sin embargo, en la 5 h se observa la reducción de los parámetros  $\text{PO}_4$ , P,  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}_2$ , seguido de un aumento producto de la saturación del material (ver anexo B, figura 22), alcanzando porcentajes de remoción superiores al 20% en  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_2$ , del 45% en  $\text{NO}_3$ , y del 12% en  $\text{SO}_4$  (ver figura 15). De igual forma, se observa que el comportamiento de la concentración de los nutrientes se mantiene estable, luego

de pasar un tiempo de 20 y 24 h de funcionamiento del reactor, lo que se evidencia en el Anexo B, figura 22.

El comportamiento descrito es característico de los materiales que se encuentran en un lecho fijo, los cuales entran en contacto con los contaminantes y se inicia un proceso de adsorción en la parte superior del mismo, a medida que los contaminantes quedan retenidos en las otras capas se satura el bioadsorbente y se experimenta un aumento en la concentración de los nutrientes evaluados (Arrieta et al., 2016). La adsorción del adsorbente se debe a su alta capacidad de intercambio del calcio con el contaminante, lo que permite identificar una buena remoción bajo condiciones de interacción continua con el agua en condiciones aerobias, por medio del funcionamiento del reactor tipo Batch, no obstante, cuando se satura el material no se consigue una adecuada correlación con los iones y por ello no se logran mayores porcentajes de remoción de los nutrientes (Werner, 2016).

De igual forma, los reactores tipo Batch han demostrado ser eficientes en la eliminación de nutrientes como fosfatos y nitratos, alcanzando porcentajes de remoción del 90% (Illana, 2014). Lo anterior va de la mano con la aireación del sistema, lo cual permite que los microorganismos del agua realicen la degradación de los contaminantes a través de los procesos de nitrificación y desnitrificación, bajo condiciones establecidas (Muñoz y Ramos, 2014).

Los resultados descritos son una clara evidencia sobre el potencial que tienen los materiales adsorbentes para ser implementados en los sistemas de tratamiento terciarios de las aguas residuales municipales (Gomes et al., 2018).



**Figura 15.** Porcentajes de remoción obtenidos en el montaje realizado a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando Rb3. Fuente: Autores.

Conforme a los resultados obtenidos en el reactor durante el periodo de mayor remoción, se realizó una comparación con los parámetros dispuestos en el artículo 8 de la Resolución No. 0631 de 2015, a fin de garantizar la viabilidad del sistema y el cumplimiento con la normativa ambiental, estableciendo que los valores de pH se encuentran dentro del rango de 6 a 9, la temperatura es menor a 40°C y los parámetros de ortofosfatos, fósforo total, nitratos, nitritos y sulfatos son reportados (ver anexo B, tabla 9), (Resolución No. 0631, 2015, art. 8).

En relación con la normativa internacional mencionada en el marco legal, al comparar las concentraciones reportadas en el anexo B tabla 9 con los límites máximos establecidos (ver tabla 5) para los vertimientos a cuerpos de agua superficiales, se evidencia un cumplimiento parcial a nivel general, debido a los niveles medidos para fósforo y nitratos que son mayores a los presentados en la Resolución No. 357 de 2005 y el Decreto No. 883 de 2005. Lo anterior indica que la eficiencia del sistema es alta, sin embargo, se hace necesario realizar diversos ajustes en las investigaciones subsiguientes para aumentar la remoción de los nutrientes en los efluentes de las aguas residuales municipales.

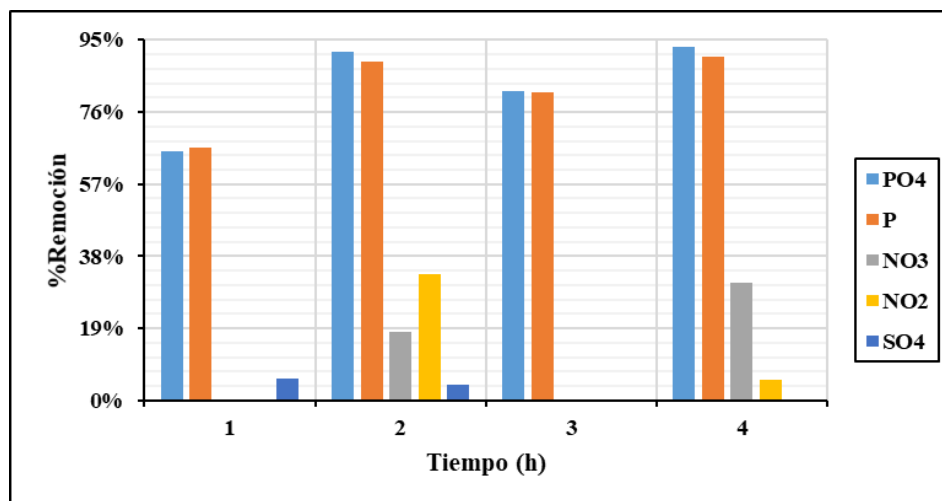
**Tabla 5**

*Comparación de las concentraciones obtenidas con los límites máximos establecidos en las normas internacionales*

| <b>Parámetro</b> | <b>Decreto<br/>No. 90 de<br/>2001</b> | <b>Decreto<br/>No. 883 de<br/>2005</b> | <b>Resolución<br/>CONAMA No.<br/>357 de 2005</b> | <b>Decreto<br/>No. 21 de<br/>2017</b> | <b>Resultado<br/>a la 5 h</b> | <b>Cumple</b> |
|------------------|---------------------------------------|--|--|---------------------------------------|-------------------------------|---------------|
| pH               | 6.0 - 8.5                             | 6 - 9                                  | 6.0 - 9.0  | 6 - 9                                 | 8.61                          | Si cumple     |
| Fósforo Total    | 10 mg/L                               | 10 mg/L                                | 0.030 mg/L                                       | 15 mg/L                               | 1.20                          | Parcial       |
| Nitratos         | --                                    | 10 mg/L                                | 10.0 mg/L  | --                                    | 8.33                          | Si cumple     |
| Nitritos         | --                                    | 10 mg/L                                | 1.0 mg/L   | --                                    | 12.00                         | No cumple     |
| Sulfatos         | 1000 mg/L                             | 500 mg/L                               | 250 mg/L   | --                                    | 75.33                         | Si cumple     |

*Nota:* Los valores de concentración medidos en el periodo de mayor remoción, 5 hora, se exponen en el anexo B tabla 9.

El material reutilizado presentó un comportamiento de remoción significativo de los nutrientes  $\text{PO}_4$  y P (ver figura 16), identificando una eficiencia superior a la inicialmente reportada en el reactor, con porcentajes del 93% y 91% en dichos nutrientes en la 4 h de medición, seguido de una remoción del 31% para  $\text{NO}_3$ . Con respecto a los parámetros  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_4$ , la adsorción se da luego de un periodo de 2 h de contacto, con porcentajes de remoción del 33% y 4% respectivamente, sin embargo, en la 4 hora es considerablemente menor (ver figura 16). Es importante resaltar que, al reducirse la concentración de  $\text{PO}_4$  y P se mantienen estables los valores evaluados, lo que permite suponer que el material elimina el contaminante del agua residual, asimilando el nutriente de forma eficiente (ver anexo B, figura 23).



**Figura 16.** Porcentajes de remoción obtenidos en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Rb3 reutilizada. Fuente: Autores.

Los resultados del material reutilizado se encuentran relacionados con la evidente reducción del tamaño de partícula del material observado, debido al contacto permanente con el flujo de agua residual que ingresaba por los tubos internos de los dos reactores, en donde estaba depositado, aumentándose en este caso el área superficial disponible para realizar la adsorción de los contaminantes en su uso posterior. De igual forma, al llevarse a cabo el proceso de adsorción de los iones diluidos en un medio acuoso, se presenta una modificación en la estructura porosa de la roca al disolverse parte de su superficie, aumentando el área por medio de su tratamiento a 120°C, con una pérdida de peso del 12.1% con relación al peso inicial del material recolectado (99.47 g) y el peso final luego de ser calentado (87.43 g), (Asghar, Brown, Hussain y Roberts, 2019).

El cambio en la estructura del material bioadsorbente dio paso a la adsorción en mayor medida de los fosfatos y el fósforo, seguidos de los nitratos, lo que revela que la roca coralina reutilizada tiene una afinidad superior con dichos nutrientes, reduciendo su capacidad de remoción de los otros nutrientes analizados. Los resultados obtenidos se relacionan con las



investigaciones en las que se ha establecido que los materiales experimentan una deformación en medios acuosos, sus características no porosas o macroporosas facilitan la eliminación del contaminante adsorbido, proceso que depende de su estabilidad térmica y química (Dutta et al., 2019).

Por lo anterior, el uso de materiales bioadsorbentes se hace considerablemente rentable debido a la posibilidad de restituir su capacidad de adsorción, a través de otros materiales adsorbentes o soluciones de lavado, debido en gran parte a las fuerzas de interacción débiles entre el adsorbente y el contaminante. Su recuperación ha sido ampliamente analizada por medio de métodos térmicos, tal como ocurre con el carbón activado a nivel industrial, sin embargo, se generan costos adicionales por el uso de energía y la pérdida de material. También se recomienda que la recuperación se realice con temperaturas bajas, al contemplar un cambio en la estructura del material y la reducción de su capacidad de adsorción por la pérdida de poros a temperaturas más altas (Asghar et al., 2019; Dutta et al., 2019).

De la misma manera, es importante considerar la recuperación y reutilización de los nutrientes adsorbidos por medio de la roca coralina al poseer un potencial económico, en estudios de Asia Sudoriental se ha examinado que los subproductos de agua residual son un modelo de negocio viable y rentable gracias a la recuperación de nutrientes, que pueden ser utilizados como materia prima para la fabricación de fertilizantes y en la agricultura como fuente de abono (UNESCO, 2017).

Finalmente, es importante resaltar que el análisis estadístico revela valores de desviación estándar y varianza menores a 3, a través de lo cual se establece que las tres replicas analizadas tienen una incertidumbre baja y poca variabilidad (ver anexo C, tablas 12, 13 y 14), (Del Castillo y Salazar, 2018). Asimismo, los datos presentaron coeficientes de variación comprendidos entre

el 1% y el 45%, lo que indica mayor precisión en los procedimientos de medición efectuados, garantizando con ello la confiabilidad de los resultados de adsorción obtenidos para las conchas de almeja, de ostra y la roca coralina (ver anexo C, tablas 12, 13 y 14), (Camargo y Gordón, 2015).

## 9. Conclusiones

El desarrollo del proyecto permite concluir que, de todos los materiales evaluados, la roca coralina modificada a una temperatura de 400°C es la que tiene una mejor capacidad de adsorción de los nutrientes, fosfatos, fósforo, nitratos, nitritos y sulfatos, manteniendo el pH y la temperatura conforme a los límites establecidos en la normativa vigente.

Los porcentajes de remoción obtenidos a escala de laboratorio para los parámetros de  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_3$ , fueron superiores al 30% y al 10% en  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_4$ , con un pH menor a 8.1 y una temperatura promedio de 23.7°C. Los análisis texturales y elementales de los materiales bioadsorbentes, conchas de almeja (*Polymesoda* sp.), de ostra (*Crassostrea rhizophorae*) y roca coralina (Coquina), demostraron que estos se componen principalmente por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), con la forma del mineral calcita, y conforme a la literatura esto constituye un referente vital en su uso para la remoción de nutrientes al tener una mayor afinidad con los contaminantes presentes en el agua residual.

Si bien los tres materiales se componen principalmente de  $\text{CaCO}_3$  este no fue un parámetro limitante en el comportamiento de remoción, puesto que, el rendimiento en la capacidad de remoción de los bioadsorbentes evaluados no fue similar bajo las mismas condiciones utilizadas. Mediante los datos de remoción de las conchas, se evidencio que estas presentan mejores resultados en la reducción de nitritos al obtener porcentajes superiores al 30%, lo cual logra demostrar que las conchas presentan mayor afinidad a los nutrientes con presencia de nitrógeno. Por otro lado, a diferencia de la roca coralina, los niveles de pH en las pruebas con conchas de almeja y ostra no presenta mayores perturbaciones al obtener resultados entre 8.31 y 8.43. Esto evidencia que dicho material no se desintegra durante el periodo de cuatro horas de tratamiento, en el que el bioadsorbente está en contacto directo con el agua residual municipal.

Asimismo, se identificó que la modificación térmica de la roca coralina a temperaturas superiores a los 600°C ocasiona una desintegración del material bioadsorbente, dando como resultado un incremento en la turbiedad y el pH, lo que impide su uso en los sistemas de tratamiento de aguas residuales al generar coloides de difícil manejo.

Al considerar la reducción en la afectación de los cuerpos de agua superficiales, debido a los altos niveles de nutrientes en los efluentes de la EDAR El Pueblo, se logra concluir que la mejor concentración de la roca coralina era de 8 g/L, con un tamaño de partícula de 2.36 mm y temperatura de calcinación de 400°C. Estos datos fueron utilizados a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, donde se identificó que el tiempo de remoción de nutrientes fue mayor después de 5 horas de contacto. En dicho periodo de medición se evidencia la remoción máxima, alcanzando porcentajes superiores al 20% en  $\text{PO}_4$ , P y  $\text{NO}_2$ , del 45% en  $\text{NO}_3$ , y del 12% en  $\text{SO}_4$ , luego de lo cual las paredes de los poros del material se saturan y dejan de remover nutrientes, experimentando un aumento de estos después de la séptima hora de medición.

Con respecto al bajo rendimiento en la remoción de sulfatos, se concluye que este comportamiento es atribuido a la alta concentración del contaminante en el agua residual inicial, con valores comprendidos entre 42 y 90 mg/L, lo cual influyó en la disminución de la afinidad del sulfato con el carbonato de calcio ante la presencia limitada de sitios de unión para dichas concentraciones en la muestra de roca coralina.

Después de evaluar la capacidad de reutilización del material bioadsorbente en la remoción de nutrientes, luego de ser tratado a 120°C, se concluyó que la roca coralina tiene mayor rendimiento en su reutilización, al evaluarse porcentajes de remoción de fosfatos, fósforo y nitratos del 93%, 91 y 31% respectivamente, sin embargo, no se evidencia una variación significativa para el caso de los sulfatos. Una hipótesis generada a partir del alto rendimiento en

la reutilización del material se relaciona con el aumento en la densidad de los poros al momento de ser sometida a una nueva modificación térmica, permitiendo un mayor contacto entre el agua residual y los espacios porosos de la roca, obteniendo porcentajes de remoción superiores a los inicialmente reportados.

De acuerdo con el análisis estadístico, los resultados obtenidos en las condiciones óptimas presentan un coeficiente de variación comprendido entre el 1% y el 45% lo que indica una mayor precisión en los procedimientos de medición realizados.

Lo anterior demuestra la rentabilidad del material bioadsorbente, roca coralina, en su uso como un sistema de tratamiento terciario acoplado a un reactor tipo Batch con lecho fijo, al lograr una eliminación eficiente de los nutrientes y valores de pH que cumplen con lo dispuesto en la normativa vigente, siendo accesible en las zonas costeras y con la posibilidad de ser reutilizado una vez se remueven los contaminantes adsorbidos.

## 10. Recomendaciones

Con el fin de ampliar el alcance de la presente investigación y establecer las condiciones bajo las cuales pueden obtenerse resultados de mayor eficiencia, es importante realizar diferentes estudios a nivel de laboratorio que permitan profundizar en el comportamiento de los materiales implementados. Se recomienda ampliar el tiempo de estudio para identificar el periodo de retención óptimo, modificar la concentración del material para evaluar si el proceso de adsorción presenta valores de remoción de sulfatos de mayor eficiencia y buscar reducir la turbiedad generada por la continua interacción del agua con el material mediante la agitación. Asimismo, se recomienda realizar la evaluación de otras variables dentro del sistema, como la alcalinidad, demanda química de oxígeno (DQO), dureza y color, con el fin de conocer el efecto que posee el material en dichos parámetros.

Con el propósito de mejorar la remoción de sulfatos presentes en el agua residual a partir de la roca coquina, también se sugiere utilizar el bioadsorbente en menores concentraciones del contaminante, puesto que se intuye que los altos niveles de este parámetro saturan las moléculas de carbonato que componen el material, creando así una barrera de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato. De igual forma, se recomienda realizar un análisis del material (BET, DRX, FTIR y TGA) después de la adsorción de los contaminantes y del calentamiento al cual sea sometido para su reutilización, logrando determinar la forma en que se modifica la composición y estructura del bioadsorbente para contribuir durante el nuevo proceso de remoción, incluyendo en el análisis la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para adquirir una información completa del bioadsorbente.

Por otro lado, se sugiere analizar las conchas de almeja y ostra con diferentes tamaños de partícula y concentraciones, considerando que en la literatura se han encontrado resultados con

alto rendimiento en la remoción de  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  y  $\text{NO}_2$ , al implementar diámetros menores a los utilizados en el presente proyecto. Lo anterior ayudaría a establecer si estos materiales son rentables en sistemas de tratamiento de agua residual. También se recomienda emplear las condiciones evaluadas en los tres materiales para la remoción de otros contaminantes, tales como colorantes, metales pesados y otros nutrientes como el amoníaco para realizar una comparación, puesto que podría encontrarse una mayor afinidad en los bioadsorbentes con otras sustancias.

Con respecto al efluente generado, teniendo en consideración la búsqueda de actividades que sean sostenibles y que contribuyan a la protección de la calidad de los cuerpos de agua receptores de los vertimientos, se debe evaluar la reutilización del agua tratada en acciones como la aspersión de suelos para reducir el material particulado emitido e incluso, en procesos industriales que puedan hacer una recirculación de dicha agua con las condiciones necesarias.

Además, es importante realizar un estudio afondo sobre el tratamiento del material para remover los contaminantes adsorbidos y ser reutilizado, buscando alternativas que permitan obtener subproductos con posible uso en la agricultura, para suelos pobres en nutrientes o como materia prima en los fertilizantes. Finalmente, es indispensable buscar formas que permitan estabilizar el pH durante el uso de los diferentes materiales bioadsorbentes y mantener el parámetro dentro de los límites máximos establecidos en la normativa vigente, con especial énfasis en los materiales modificados a temperaturas superiores a los  $600^\circ\text{C}$ , al contemplar lo expuesto por diferentes autores que han reportado valores de mayor remoción con materiales sinterizados a  $900^\circ\text{C}$ .

## 11. Referencias

- Acuña, A., Araya, A. y Romero, L. (2016). Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humano en Costa Rica. *Tecnología en Marcha*, 29(3), 23-34. doi: 10.18845/tm.v29i6.2899
- Ahn, J. W., Choi, Y. H., Huh, J. H., Jeong, W., Lee, H. W., Lee, H. J., ..., Ramakrishna, C. (2016). The use of oyster shell powders for water quality improvement of lakes by algal blooms removal. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53(1), 1-6. doi: 10.4191/kcers.2016.53.1.1
- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Sumida, H., Watanabe, M. y Yoshizawa, S. (2015). Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. *Journal of Environmental Management*, 150, 103-110. doi: 10.1016/j.jenvman.2014.10.032
- Álvarez, X. (2015). *Modelo conceptual de la eutrofización y proliferación de cianobacterias. Un caso de estudio en el embalse de A Baxe* (tesis doctoral). Universidad de Vigo, Vigo, España. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=124516>
- Arahuetes, A., Morote, Á. y Rico, A. (2016). Depuración y reutilización de aguas residuales regeneradas en las regiones de Murcia y Valencia. En M. Hernández, J. Olcina y J. Vera (Eds.), *Paisaje, cultura territorial y vivencia de la geografía* (pp. 1169-1202). doi: 10.14198/librohomenajealfredomoraes2016-52
- Ardila, J. G. y Duque, A. (2014). *Evaluación de la eficiencia de un sistema piloto de humedales híbridos como post-tratamiento de aguas residuales de una porcícola* (tesis de pregrado). Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia. Recuperado de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/handle/11059/4607>



- Arévalo, W. S. y Roncancio, L. X. (2015). *Evaluación de alternativas de tratamiento de agua residual doméstica para reúso en irrigación en una hospedería en el municipio de Villa de Leyva- Boyacá* (tesis de pregrado). Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10185/18015>
- Arrieta, A., Granados, C., Lara, J., Tejada, C. y Villabona, Á. (2016). Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Investigación, Optimización y Nuevos procesos de Ingeniería*, 29(2), 113-124. doi: 10.18273/revion.v29n2-2016009
- Arroyo, L. D. y Ruiz, D. M. (2018). *Determinación de la cinética de adsorción de cloruros de vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial* (tesis de pregrado). Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. Recuperado de <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/6840/1/6132135-2018-2-IQ.pdf>
- Asamblea Nacional de Nicaragua. (30 de noviembre de 2017). Decreto No. 21-2017. Recuperado de <http://digesto.asamblea.gob.ni/consultas/util/pdf.php?type=rdd&rdd=OzErY86d4u0%3D>
- Asghar, H. M., Brown, N. W., Hussain, S. N. y Roberts, E. P. (2019). Comparative adsorption–regeneration performance for newly developed carbonaceous adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 69, 90-98. doi: 10.1016/j.jiec.2018.09.012
- Asikin, N., Lee, H. y Taufiq, Y. (2015). Synthesis of clamshell derived  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nano-particles via simple surfactant-hydration treatment. *Chemical Engineering Journal*, 262, 1043-1051. doi: 10.1016/j.cej.2014.10.069

- Atencio, M., y Britto, Y. (2019). Caracterización composicional y de resistencia a las calizas explotadas en las minas del Municipio de Bosconia, en el Departamento del Cesar. *Investigación Científica y Tecnológica*, 10(1), 2-7. doi: 10.21500/20275846.3619
- Baird, R. B., Eaton, A. D. y Rice, E. W. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition*. Washington D.C., Estados Unidos: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. ISBN: 9780875532875.
- Banks, K., Brooks, B., Burket, S., Chambliss, C., Ramirez, A., Stanley, J., ..., White, M. (2019). *Corbicula fluminea* rapidly accumulate pharmaceuticals from an effluent dependent urban stream. *Chemosphere*, 224, 873-883. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.014
- Barajas, J., Díaz, L., Hernández, M., Pérez, G. y Ramón, C. (2019). Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO<sub>3</sub> biogénico nanoestructurado. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 58(1), 2-13. doi: 10.1016/j.bsecv.2018.05.003
- Barnes, G., Ederington, M., Hileman, F., Pelot, R. Snyder, R., Vestal, A. y Welch, C. (2014). PAH concentrations in Coquina (*Donax* spp.) on a sandy beach shoreline impacted by a marine oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 83(1), 87-91. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.04.016
- Behling, E., Carrasquero, S., Colina, G., Marín, J., Polo, C. y Rincón, N. (2014). Distribución espacial de Cd y Pb en *Polymesoda solida* y sedimentos costeros del Lago de Maracaibo. *Multiciencias*, 14(1), 7-15. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/904/90430816002.pdf>

- Bolaños, J., Cordero, G. y Segura, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). *Tecnología en Marcha*, 30(4), 15-27. doi: 10.18845/tm.v30i4.3408
- Bonilla, N., Chica, R., Manrique, L., Otálora, J. y Salamanca, M. (2015). Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo faujasita. *Revista Facultad De Ciencias Básicas*, 11(2), 114-123. doi: 10.18359/rfcb.1300
- Callisto, M., Marques, J. y Seabra, M. (2017). Invasive bivalves increase benthic communities complexity in neotropical reservoirs. *Ecological Indicators*, 75, 279-285. doi: 10.1016/j.ecolind.2016.12.046
- Camargo, I. y Gordón, R. (2015). Selección de estadísticos para la estimación de la precisión experimental en ensayos de maíz. *Agronomía Mesoamericana*, 26(1), 55-63. doi: 10.15517/am.v26i1.16920
- Carrasquero, S., Díaz, A., Marquina, D., Pire, M., Soto, J. y Vilorio, S. (2015). Remoción de nutrientes en aguas residuales de un matadero de reses usando un reactor biológico secuencial. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 25(2), 43-60. doi: 10.18359/rcin.1431
- Castruita, G., Fuentes, N., García, M., García, S., Montes, A., Perera, Y. y Pérez, O. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con  $\text{Ca}^{2+}$  por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1), 5-11. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v28n1/1665-3521-sv-28-01-00005.pdf>

- Chang, H., Kuo, Y. y Liu, J. (2019). Fluoride at waste oyster shell surfaces – Role of magnesium. *Science of the Total Environment*, 652, 1331-1338. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.238
- Chang, W. L. y Shih, P. K. (2015). The effect of water purification by oyster shell contact bed. *Ecological Engineering*, 77, 382-390. doi: 10.1016/j.ecoleng.2015.01.014
- Chen, J., Gao, C., Hung, W., Peng, Y., Reyes, M., Suen, M., ..., Wu, C. (2019). Rendering polypropylene biocomposites antibacterial through modification with oyster shell powder. *Polymer*, 160, 265-271. doi: 10.1016/j.polymer.2018.11.048
- Cisneros, L. (2015). *Evolución de contaminantes físico-químicos y microbiológicos durante el proceso de depuración de aguas residuales urbanas* (tesis de pregrado). Universidad de Zaragoza, Huesca, España. Recuperado de <https://zaguan.unizar.es/record/31755/files/TAZ-TFG-2015-1630.pdf>
- Cong, X., Hao, Y., Li, Y., Lu, J. y Wang, C. (2018). Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1978-1985. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.228
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (17 de marzo de 2005). Resolución CONAMA No. 357 de 2005. Recuperado de <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>
- Corporación Autónoma Regional del Atlántico (CRA). (17 de agosto de 2017). Resolución No. 000580 de 2017. Recuperado de [http://www.crautonomia.gov.co/documentos/resoluciones/18238\\_resol%20000580%20de%202017.pdf](http://www.crautonomia.gov.co/documentos/resoluciones/18238_resol%20000580%20de%202017.pdf)

- Costa, R., Gmurek, M., Gomes, J., Gonçalves, D., Lopes, A., Luxo, C., ..., Quinta, R. (2018). Biofiltration using *C. fluminea* for E.coli removal from water: Comparison with ozonation and photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 208, 674-681. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.045
- Dai, S. y Fang, T. (2017). Green oysters occurring in an industrial harbor in Central Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 124, 1006-1013. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.059
- De la Cruz, P., Melgoza, R., Valerio, C. y Valladares, M. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73. doi: 10.22395/rium.v16n31a3
- Del Castillo, S. y Salazar, C. (2018). *Fundamentos básicos de estadística*. Recuperado de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/13720/3/Fundamentos%20B%C3%A1sicos%20de%20Estad%C3%ADstica-Libro.pdf>
- Departamento Nacional de Planeación (DNP). (2018). *Bases del Plan Nacional de Desarrollo 2018-2022*. Recuperado de <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Prensa/PND-2018-2022-Interactivo.pdf>
- Djon, I., Djobo, Y., Elimbi, A. y Manga, J. (2016). Partial replacement of volcanic ash by bauxite and calcined oyster shell in the synthesis of volcanic ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 113, 673-681. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.104
- Dutta, T., Kim, K., Kim, T., Kumar, S., Shon, J., Tsang, D. y Vellingiri, K. (2019). Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment. *Chemical Engineering Journal*, 364, 514-529. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.049

- Elgueta, E., Núñez, D., Oyarzún, P. y Varaprasad, K. (2018). Hydroxyapatite nanocrystals synthesized from calcium rich bio-wastes. *Materials Letters*, 230, 64-68. doi: 10.1016/j.matlet.2018.07.077
- Ergas, S., Feng, C., Rodriguez, L., Stocks, J. y Tong, S. (2017). Effect of oyster shell medium and organic substrate on the performance of a particulate pyrite autotrophic denitrification (PPAD) process. *Bioresource Technology*, 244, 296-303. doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.109
- Falahzadeh, R., Fattahi, A., Sadeghi, S., Sadeghnia, M., Shakak, M. y Zarrabi, M. (2015). Iranian natural red soil and its modified form with EDTA for removal of phosphorous from aqueous solution. *Open Access Library Journal*, 2(10), 1-8. doi: 10.4236/oalib.1101856
- Ferraz, P., Fonseca, I., Meireles, S., Risso, R. y Vital, J. (2018). Highly active Cao catalysts from waste shells of egg, oyster and clam for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 567, 56-64. doi: 10.1016/j.apcata.2018.09.003
- Garcés, L., Tejada, C. y Villabona, Á. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLógicas*, 18(34), 109-123. Recuperado de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=344234336010>
- Gnanapragasam, G., Kowsalya, D. y Poovitha, M. (2018). Effective treatment of three wastewater using single reactor. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, 119(14), 1007-1012. Recuperado de <https://acadpubl.eu/hub/2018-119-14/articles/2/127.pdf>

- Gobernación del Atlántico. (2016). *Plan de desarrollo 2016 - 2019*. Recuperado de [http://www.atlantico.gov.co/images/stories/plan\\_desarrollo/plan\\_de\\_desarrollo\\_2016\\_2016\\_definitivo.pdf](http://www.atlantico.gov.co/images/stories/plan_desarrollo/plan_de_desarrollo_2016_2016_definitivo.pdf)
- Godifredo, J. (2018). *El rol de la tecnología de membranas en la transformación de las EDARs convencionales en estaciones de recuperación de recursos: efecto sobre el proceso de fangos activados* (tesis de maestría). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/114338>
- Gomes, J., Martins, R., Matos, A. y Quinta, R. (2018). Environmentally applications of invasive bivalves for water and wastewater decontamination. *Science of the Total Environment*, 630, 1016-1027. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.292
- Google Earth. (2018). EDAR El Pueblo [Gráfico]. Recuperado de <https://earth.google.com/web/@10.96857736,-74.84769605,22.6576601a,1685.88944092d,35y,-0h,0t,0r>
- Grau, A. (2016). *Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI y faujasita: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas* (tesis doctoral). Universidad de Alicante, Alicante, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10045/62237>
- Gualdrón, L. E. (2016). Evaluación de la calidad de agua de Ríos de Colombia usando parámetros fisicoquímicos y biológicos. *Revista Dinámica Ambiental*, (1), 83-102. doi: 10.18041/2590-6704/ambiental.1.2016.4593
- Guananga, N. (2014). *Las aguas servidas y su influencia en la calidad de vida de los moradores de los caseríos: El Paraíso, Capulispamba, Cacahuangu, Cantón Mocha Provincia de*

- Tungurahua* (tesis de pregrado). Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador.  
Recuperado de <http://repositorio.uta.edu.ec/handle/123456789/7425>
- Hach. (2019). *DR3900 Espectrofotómetro con tecnología RFID*. Recuperado de <https://es.hach.com/dr3900-espectrofotometro-con-tecnologia-rfid/product-details?id=24821585772>
- Hagen. (2019). *Laguna Air Pump Kit*. Recuperado de <https://ca-en.hagen.com/Water-Gardening/Winterizing/PT1620>
- Hamza, R., Iorhemen, O., Sheng, Z. y Tay, J. (2019). Submerged aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): Organics and nutrients (nitrogen and phosphorus) removal. *Bioresource Technology Reports*, 6, 260-267. doi: 10.1016/j.biteb.2019.03.015
- Hao, H., Hu, Y., Huang, J., Li, Y., Pu, Y., Tang, J., ..., Zeng, Y. (2019). Nutrients removal performance and sludge properties using anaerobic fermentation slurry from food waste as an external carbon source for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 271, 125-135. doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.087
- Heo, N., Huh, Y., Hur, J., Jung, S., Kim, E., Kim, I., ..., Oh, S. (2016). Feasibility test of waste oyster shell powder for water treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 129-139. doi: 10.1016/j.psep.2016.03.004
- Ho, L., Khalik, W., Lee, S., Mohd, F., Ong, S., Wong, Y. y Yusoff, N. (2016). Evaluation of biodegradation process: Comparative study between suspended and hybrid microorganism growth system in sequencing batch reactor (SBR) for removal of phenol. *Biochemical Engineering Journal*, 115, 14-22. doi: 10.1016/j.bej.2016.07.018



- Hosseini, M., Izadi, A., Nabi, G., Najafpour, G. y Pajoum, F. (2019). Performance of an integrated fixed bed membrane bioreactor (FBMBR) applied to pollutant removal from paper-recycling wastewater. *Water Resources and Industry*, 21, 1-8. doi: 10.1016/j.wri.2019.100111
- Huang, W., Lei, Z., Li, B., Lu, B., Zhang, C., Zhang, Z. y Zhou, B. (2015). Effect of algae growth on aerobic granulation and nutrients removal from synthetic wastewater by using sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 179, 187-192. doi: 10.1016/j.biortech.2014.12.024
- Illana, M. (2014). *Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos* (tesis de pregrado). Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, Barcelona, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/2099.1/22649>
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). (2010). *Guía para el Monitoreo de Vertimientos, Aguas Superficiales y Subterráneas*. Recuperado de [http://corponor.gov.co/corponor/sigescor2010/TRAMITESYSERVICIOS/Guia\\_monitoreo\\_IDEAM.pdf](http://corponor.gov.co/corponor/sigescor2010/TRAMITESYSERVICIOS/Guia_monitoreo_IDEAM.pdf)
- Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez, F., Rouquerol, J., Sing, K. y Thommes, M. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117

- Lagos, L. K. (2016). *Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una industria curtiembre local* (tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú. Recuperado de <http://hdl.handle.net/20.500.12404/6727>
- Li, J. Y. y Yen, H. Y. (2015). Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method. *Journal of Environmental Management*, 161, 344-349. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.07.024
- Liu, Y., Hussain, A. y Xu, W. (2018). A review on modification methods of adsorbents for elemental mercury from flue gas. *Chemical Engineering Journal*, 346, 692-711. doi: 10.1016/j.cej.2018.03.049
- López, C. M. y Mancera, J. E. (2019). Parámetros estructurales de dos poblaciones de *Crassostrea rhizophorae* (Ostreidae) en Bahía Cispatá, Caribe Colombiano. *Acta Biológica Colombiana*, 24(2), 361-371. doi: 10.15446/abc.v24n2.68941
- López, M. D., Montañez, J. L., Pimentel, J. L., Robledo, V. H., Vallejo, A. A., Velázquez, M. A. y Venegas J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 221-235. doi: 10.20937/RICA.2017.33.02.04
- Macedo, A. (2018). *Evaluación de la capacidad de remoción de nitratos y fosfatos de la microalga, Desmodesmus asymmetricus, en aguas residuales de PETAR-TABOADA Callao* (tesis de pregrado). Universidad Ricardo Palma, Lima, Perú. Recuperado de <http://repositorio.urp.edu.pe/handle/URP/1675>

Malvern Panalytical. (2019). *Empyrean*. Recuperado de

<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/empyrean-range/empyrean/index.html>

Marques, C. R., Martins, M. C. y Santos, E. B. (2017). First study on oyster-shell-based phosphorous removal in saltwater - A proxy to effluent bioremediation of marine aquaculture. *Science of the Total Environment*, 574, 605-615. doi:

10.1016/j.scitotenv.2016.09.103

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS). (17 de marzo de 2015). Resolución No. 0631 de 2015. Recuperado de

<http://www.aguasdebuga.net/intranet/sites/default/files/Resoluci%C3%B3n%200631%20de%202015-Calidad%20vertimientos.pdf>

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS). (26 de mayo de 2015). Decreto No. 1076 de 2015. Recuperado de

[http://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma\\_pdf.php?i=78153](http://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma_pdf.php?i=78153)

Ministerio de Salud y Protección Social, y Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (03 de mayo de 2016). Resolución No. 0689 de 2016. Recuperado de

<http://www.andi.com.co/Uploads/Resoluci%C3%B3n%200689.pdf>

Ministerio de Vivienda, Ciudad y Territorio. (08 de junio de 2017). Resolución No. 0330 de 2017. Recuperado de <http://www.minvivienda.gov.co/ResolucionesAgua/0330%20-%202017.pdf>

Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables (MARNR). (15 de febrero de 2005). Revisión Decreto No. 883 Versión después de Consulta Pública 15.02.05.

Recuperado de <https://www.coursehero.com/file/36830619/decreto-1508pdf/>

Ministerio Secretaría General de Gobierno de Chile (MSGG). (07 de marzo de 2001). Decreto No. 90 de 2001. Recuperado de [http://www.fao.org/faolex/results/details/es/c/LEX-](http://www.fao.org/faolex/results/details/es/c/LEX-FAOC028651/)

[FAOC028651/](http://www.fao.org/faolex/results/details/es/c/LEX-FAOC028651/)

Mopoung, S., Namahoot, J. y Sriprang, N. (2014). Sintered filter materials with controlled porosity for water purification prepared from mixtures with optimal ratio of zeolite, bentonite, kaolinite, and charcoal. *Applied Clay Science*, 88-89, 123-128. doi: 10.1016/j.clay.2013.11.035

Muñoz, E. y Ramírez, I. (2017). Adsorbentes y materiales utilizados para filtración y reducción de contaminantes en aguas potables. *Ciencia, Innovación y Tecnología*, 3, 51-61.

Recuperado de <https://www.jdc.edu.co/revistas/index.php/rciyt/article/view/74>

Muñoz, J. y Ramos, M. (2014). Reactores discontinuos secuenciales: Una tecnología versátil en el tratamiento de aguas residuales. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 24(1), 49-66.

Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/cein/v24n1/v24n1a03.pdf>

Onelab. (2019). *Análisis de agua*. Recuperado de [https://www.onelab.com.ar/analisis-de-](https://www.onelab.com.ar/analisis-de-agua?pagesize=9&orderby=11&pagenumber=5#/pageSize=12&viewMode=grid&orderBy=0&pageNumber=3)

[agua?pagesize=9&orderby=11&pagenumber=5#/pageSize=12&viewMode=grid&orderB](https://www.onelab.com.ar/analisis-de-agua?pagesize=9&orderby=11&pagenumber=5#/pageSize=12&viewMode=grid&orderBy=0&pageNumber=3)  
[y=0&pageNumber=3](https://www.onelab.com.ar/analisis-de-agua?pagesize=9&orderby=11&pagenumber=5#/pageSize=12&viewMode=grid&orderBy=0&pageNumber=3)

Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO). (2017). *Informe mundial de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos*

- hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado*. Recuperado de <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247647>
- Pedret, C., Santín, I. y Vilanova, R. (2017a). Control y operación de estaciones depuradoras de aguas residuales: modelado y simulación. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial*, 14(3), 217-233. doi: 10.1016/j.riai.2017.05.004
- Pedret, C., Santín, I. y Vilanova, R. (2017b). Control y operación de estaciones depuradoras de aguas residuales: estado actual y perspectivas. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial*, 14(4), 329-345. doi: 10.1016/j.riai.2017.09.001
- Quitán, M. B. (2018). *Estudio técnico ambiental comparativo del tratamiento de aguas residuales domésticas para su descarga mediante emisarios en medio acuático marítimo y continental. Caso Cartagena y Barranquilla* (tesis de pregrado). Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10185/28853>
- Rios, W. y Velasquez, M. (2016). *Obtención de carbonato de calcio a partir de valvas residuales de caracol (Thais Chicolata)*, (tesis de pregrado). Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú. Recuperado de <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/1907>
- Samudio, L. E. (2018). *Caracterización de la dolomita para su uso en procesos de adsorción de fosfato en aguas*. Recuperado de <http://ns2.une.edu.py:7004/repositorio/handle/123456789/315>
- Shimadzu. (2019). *IRAffinity-1S. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*. Recuperado de <https://www.shimadzu.nl/iraffinity-1s>

Tienda Pedrollo. (2018). *PKM 60 Electrobomba para uso doméstico, con rodete periférico*.

Recuperado de

<https://tiendapedrollo.com/index.php/productos/superficie/perif%C3%A9ricas/pkm-60-2005-detail>

Toapanta, A. S. (2017). *Análisis del bagazo de la caña de azúcar como filtro en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de lácteos “Lácteos Valenzuela Divino Niño” de la provincia de Cotopaxi, Cantón Saquisilí* (tesis de pregrado). Universidad

Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador. Recuperado de

<http://repositorio.uta.edu.ec/jspui/handle/123456789/27019>

Triple A. S.A. E.S.P. (2017). *Sostenibilidad, Informe*. Recuperado de

<http://www.aaa.com.co/wp-content/uploads/2018/03/InfoSOSTENIBILIDAD2017.pdf>

Universidad Naval. (2016). *Metodología de la investigación*. Recuperado de

[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133491/METODOLOGIA\\_DE\\_INVESTIGACION.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133491/METODOLOGIA_DE_INVESTIGACION.pdf)

Vilarrasa, E. (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción* (tesis doctoral). Universidad de

Málaga, Málaga, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10630/8659>

Villamarín, D. X. (2017). *Estudio de un filtro biológico para el control de efluentes generados en una quesera en la parroquia Mulaló-cantón Latacunga, a base de piedra caliza,*

*canutillos de cerámica, zeolita y carbón activado granular de cáscara de coco* (tesis de pregrado). Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador. Recuperado de

<http://repositorio.uta.edu.ec/jspui/handle/123456789/25959>

- Werner, N. A. (2016). *Remoción de sulfato y metales pesados en medios filtrantes de piedra caliza con bacterias sulfato reductoras* (tesis de pregrado). Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile. Recuperado de <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/141120>
- YSI. (2017). *Manual del usuario, Documento N° 606030REF*. Recuperado de <https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Manuals/YSI-pH100A-pH100M-User-Manual-Spanish.pdf>

### Anexos

En la presente sección se relacionan los anexos mencionados en el documento.

#### Anexo A. Imágenes de los experimentos realizados



**Figura 17.** Materiales bioadsorbentes, conchas de almeja, de ostra y roca coralina respectivamente. Fuente: Autores.



**Figura 18.** Preparación de los materiales bioadsorbentes, trituración, tamizaje y recolección. Fuente: Autores.



**Figura 19.** Montajes realizados a escala de laboratorio durante el proyecto (izquierda) y pruebas con las muestras modificadas a 800°C y 1000°C (derecha). Fuente: Autores.





**Figura 20.** Montaje realizado a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando la muestra Rb3.

Fuente: Autores.

## Anexo B. Datos promedio de las concentraciones obtenidas y representación gráfica

**Tabla 6**

*Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Pb3*

| Tiempo (h)             | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH                     | 8.37  | 8.40  | 8.42  | 8.46  | 8.43  |
| T (°C)                 | 22.30 | 20.97 | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| PO <sub>4</sub> (mg/L) | 4.70  | 5.77  | 6.47  | 6.03  | 4.93  |
| P (mg/L)               | 1.50  | 1.87  | 2.10  | 2.00  | 1.53  |
| NO <sub>3</sub> (mg/L) | 14.80 | 10.67 | 9.77  | 13.27 | 10.50 |
| NO <sub>2</sub> (mg/L) | 23.00 | 19.33 | 15.00 | 15.67 | 14.67 |
| SO <sub>4</sub> (mg/L) | 85.00 | 80.00 | 85.67 | 85.33 | 86.67 |

*Nota:* Los datos corresponden a los promedios de las tres mediciones de concentración efectuadas.

**Tabla 7**

*Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Cb3*

| <b>Tiempo (h)</b>            | <b>0</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>pH</b>                    | 8.37     | 8.39     | 8.42     | 8.38     | 8.31     |
| <b>T (°C)</b>                | 22.30    | 20.00    | 20.00    | 20.00    | 21.87    |
| <b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b> | 4.70     | 9.17     | 5.97     | 5.70     | 5.27     |
| <b>P (mg/L)</b>              | 1.50     | 3.00     | 1.93     | 1.83     | 1.70     |
| <b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b> | 14.80    | 9.87     | 12.27    | 15.07    | 13.63    |
| <b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b> | 23.00    | 15.00    | 16.33    | 17.67    | 16.67    |
| <b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b> | 85.00    | 87.00    | 90.00    | 89.00    | 87.67    |

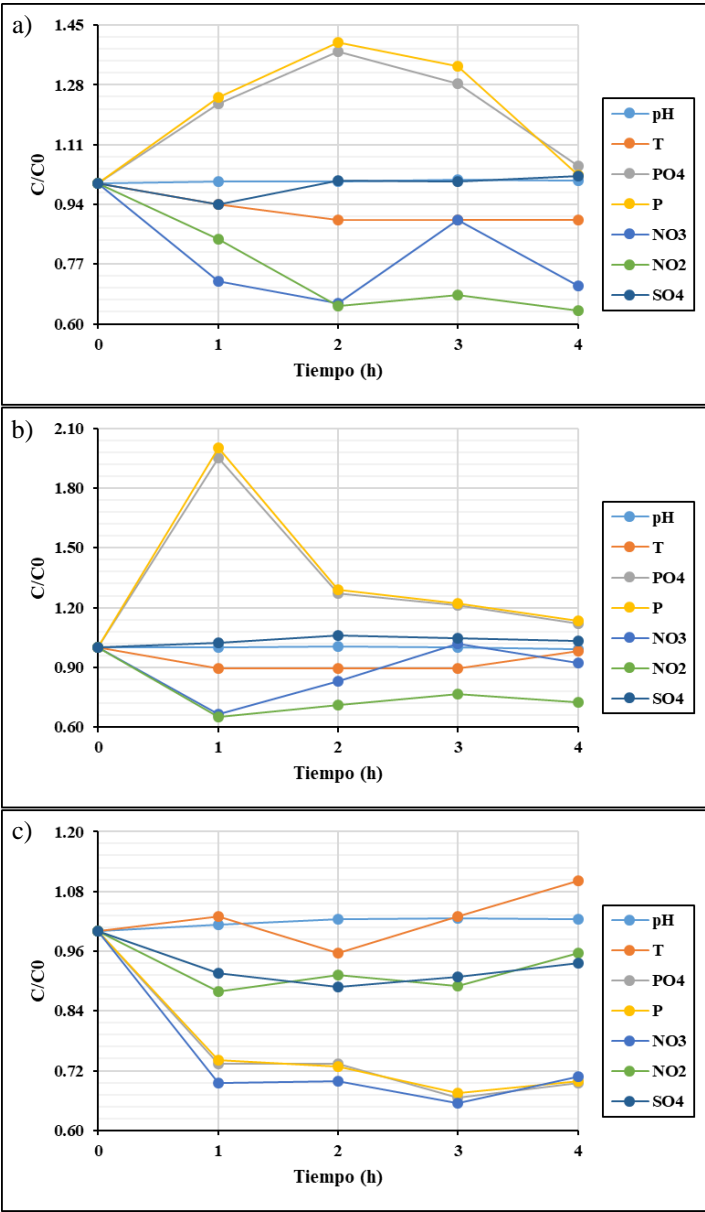
*Nota:* Los datos corresponden a los promedios de las tres mediciones de concentración efectuadas.

**Tabla 8**

*Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Rb3*

| <b>Tiempo (h)</b>            | <b>0</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>pH</b>                    | 7.90     | 8.01     | 8.09     | 8.10     | 8.08     |
| <b>T (°C)</b>                | 23.20    | 23.90    | 22.17    | 23.90    | 25.57    |
| <b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b> | 17.00    | 12.47    | 12.47    | 11.33    | 11.83    |
| <b>P (mg/L)</b>              | 5.53     | 4.10     | 4.03     | 3.73     | 3.87     |
| <b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b> | 31.73    | 22.03    | 22.20    | 20.77    | 22.47    |
| <b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b> | 30.33    | 26.67    | 27.67    | 27.00    | 29.00    |
| <b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b> | 47.33    | 43.33    | 42.00    | 43.00    | 44.33    |

*Nota:* Los datos corresponden a los promedios de las tres mediciones de concentración efectuadas.



**Figura 21.** Comportamiento de las concentraciones ( $C/C_0$ ) de los parámetros evaluados durante los montajes realizados a escala de laboratorio con las muestras Pb3 (a), Cb3 (b) y Rb3 (c). Fuente: Autores.

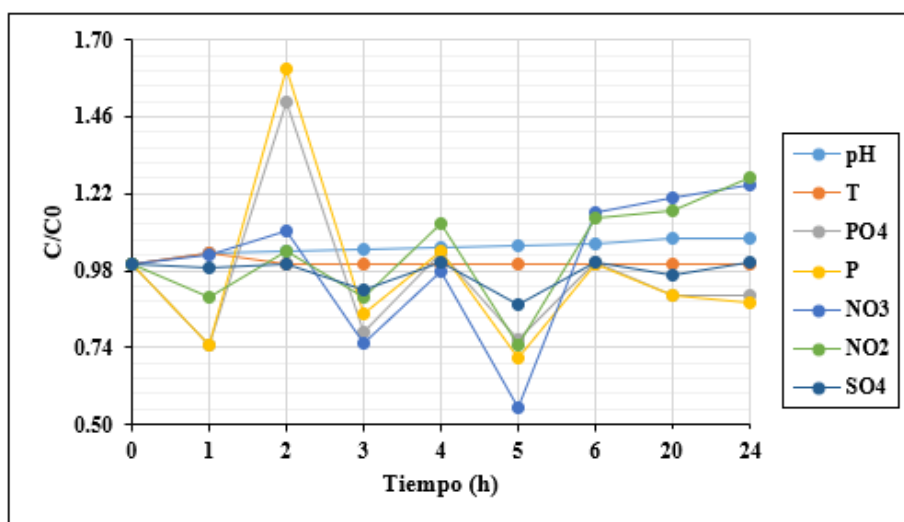
**Tabla 9**

*Datos promedio de las concentraciones obtenidas en las pruebas realizadas a escala piloto en un reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando la muestra Rb3*

| Tiempo (h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 20 | 24 |
|------------|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
|------------|---|---|---|---|---|---|---|----|----|

|                                 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>pH</b>                       | 8.21  | 8.48  | 8.56  | 8.6   | 8.65  | 8.67  | 8.71  | 8.85  | 8.88  |
| <b>T (°C)</b>                   | 20.00 | 20.67 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| <b>PO<sub>4</sub></b><br>(mg/L) | 5.20  | 3.90  | 7.83  | 4.10  | 5.37  | 3.97  | 5.23  | 4.70  | 4.70  |
| <b>P (mg/L)</b>                 | 1.70  | 1.27  | 2.73  | 1.43  | 1.77  | 1.20  | 1.70  | 1.53  | 1.50  |
| <b>NO<sub>3</sub></b><br>(mg/L) | 15.10 | 15.53 | 16.7  | 11.33 | 14.77 | 8.33  | 17.53 | 18.27 | 18.87 |
| <b>NO<sub>2</sub></b><br>(mg/L) | 16.00 | 14.33 | 16.67 | 14.33 | 18.00 | 12.00 | 18.33 | 18.67 | 20.33 |
| <b>SO<sub>4</sub></b><br>(mg/L) | 86.00 | 85.00 | 86.00 | 79.33 | 86.33 | 75.33 | 86.67 | 83.00 | 86.67 |

*Nota:* Los datos corresponden a los promedios de las tres mediciones efectuadas.



**Figura 22.** Comportamiento de las concentraciones ( $C/C_0$ ) de los parámetros evaluados durante el montaje realizado a escala piloto en el reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando la muestra Rb3. Fuente: Autores.

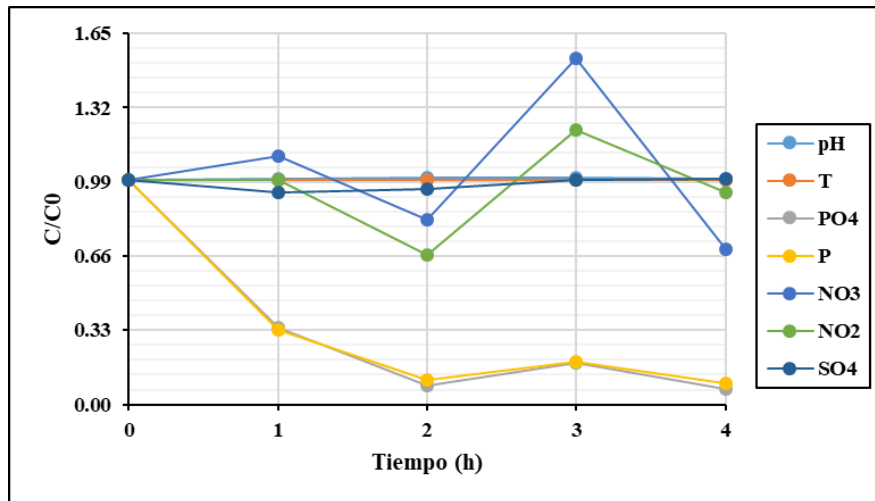
**Tabla 10**

*Datos promedio obtenidos en las pruebas realizadas a escala de laboratorio con la muestra Rb3 reutilizada, procedente del reactor*

|                   |          |          |          |          |          |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>Tiempo (h)</b> | <b>0</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> |
| <b>pH</b>         | 8.55     | 8.58     | 8.61     | 8.61     | 8.58     |
| <b>T (°C)</b>     | 20.00    | 20.00    | 20.00    | 20.00    | 20.00    |

|                              |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>PO<sub>4</sub> (mg/L)</b> | 16.20 | 5.57  | 1.33  | 3.00  | 1.10  |
| <b>P (mg/L)</b>              | 5.30  | 1.77  | 0.57  | 1.00  | 0.50  |
| <b>NO<sub>3</sub> (mg/L)</b> | 13.20 | 14.57 | 10.83 | 20.33 | 9.10  |
| <b>NO<sub>2</sub> (mg/L)</b> | 12.00 | 12.00 | 8.00  | 14.67 | 11.33 |
| <b>SO<sub>4</sub> (mg/L)</b> | 80.00 | 75.33 | 76.67 | 80.00 | 80.33 |

*Nota:* Los datos corresponden a los promedios de las tres mediciones efectuadas.



**Figura 23.** Comportamiento de las concentraciones ( $C/C_0$ ) de los parámetros evaluados durante los montajes realizados a escala de laboratorio con la muestra Rb3 reutilizada. Fuente: Autores.

## Anexo C. Análisis estadístico y determinación del caudal

**Tabla 11**

*Variables estadísticas utilizadas para el análisis de los datos y cálculo del caudal*

| Variable de análisis     | Descripción  | Fórmula   |
|--------------------------|--|---|
| Coeficiente de variación | De símbolo CV, permite conocer la dispersión de los datos analizados al relacionar la desviación estándar y el promedio. | $CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$                       |
| Desviación estándar      | De símbolo $s$ , corresponde a la raíz cuadrada de la varianza, relacionando el  | $s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$ |

|                        |  |   |
|------------------------|--|---|
|                        | promedio ( $\bar{x}$ ) y el número total de estos ( $n$ ).   |   |
| Media aritmética       | De símbolo $\bar{x}$ , permite obtener un valor a partir la suma de los datos considerados ( $x_n$ ) y el número total de estos ( $n$ ). | $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$           |
| Porcentaje de remoción | Permite establecer la eficiencia de remoción al relacionar la concentración inicial ( $C_i$ ) y la concentración final ( $C_f$ ).        | $\% \text{Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$ |
| Varianza               | De símbolo $s^2$ , se utiliza para conocer la desviación de los datos evaluados.   | $s^2 = \frac{\sum_{n=1}^n (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}$    |
| Caudal                 | De símbolo $Q$ , se utiliza para determinar el flujo de agua que pasa en consideración del volumen ( $V$ ) y el tiempo ( $t$ ).          | $Q = \frac{V}{t}$                                       |

---

*Nota:* Adaptado de “Evaluación de la eficiencia de un sistema piloto de humedales híbridos como post-tratamiento de aguas residuales de una porcícola”, por J. Ardila y A. Duque, 2014, y “Fundamentos básicos de estadística”, por S. Del Castillo y C. Salazar, 2018.

Tabla 12

*Análisis estadístico básico de las concentraciones obtenidas durante las pruebas realizadas a escala de laboratorio*

| Pruebas            | Parámetros     | pH   |      |      |      |      | T    |      |      |      |      | PO <sub>4</sub> |      |      |      |      | P    |      |      |      |      |
|--------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                    | Tiempo (h)     | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    |
| Pb3                | CV             | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.10 | 0.05 | 0.13 | 0.02 | 0.00 | 0.08 | 0.05 | 0.13 | 0.08 |
|                    | s              | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.11 | 0.00 | 0.84 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.55 | 0.35 | 0.76 | 0.12 | 0.00 | 0.15 | 0.10 | 0.26 | 0.12 |
|                    | s <sup>2</sup> | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.70 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.30 | 0.12 | 0.57 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.07 | 0.01 |
| Cb3                | CV             | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00            | 0.12 | 0.17 | 0.06 | 0.19 | 0.00 | 0.35 | 0.18 | 0.08 | 0.20 |
|                    | s              | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.23 | 0.00            | 1.12 | 1.00 | 0.36 | 0.98 | 0.00 | 1.06 | 0.35 | 0.15 | 0.35 |
|                    | s <sup>2</sup> | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.51 | 0.00            | 1.25 | 1.00 | 0.13 | 0.96 | 0.00 | 1.12 | 0.12 | 0.02 | 0.12 |
| Rb3                | CV             | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.05 | 0.20            | 0.23 | 0.16 | 0.35 | 0.25 | 0.20 | 0.21 | 0.12 | 0.55 | 0.43 |
|                    | s              | 0.04 | 0.09 | 0.06 | 0.20 | 0.10 | 0.46 | 0.62 | 1.02 | 0.46 | 1.31 | 1.12            | 1.03 | 0.60 | 1.57 | 1.34 | 0.38 | 0.31 | 0.15 | 0.81 | 0.75 |
|                    | s <sup>2</sup> | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.04 | 0.01 | 0.21 | 0.39 | 1.04 | 0.21 | 1.72 | 1.24            | 1.05 | 0.36 | 2.46 | 1.79 | 0.14 | 0.09 | 0.02 | 0.65 | 0.56 |
| Rb3<br>reutilizada | CV             | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.03 | 0.19 | 0.07 | 0.09 | 0.00 | 0.03 | 0.37 | 0.10 | 0.20 |
|                    | s              | 0.00 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.15 | 0.25 | 0.20 | 0.10 | 0.00 | 0.06 | 0.21 | 0.10 | 0.10 |
|                    | s <sup>2</sup> | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.02 | 0.06 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.01 | 0.01 |

*Nota:* Se determinó el coeficiente de variación (CV), desviación estándar (s) y varianza (s<sup>2</sup>) de las tres mediciones de concentración efectuadas.

**Tabla 13***Análisis estadístico básico de las concentraciones obtenidas durante las pruebas realizadas a escala de laboratorio*

| Pruebas                    | Parámetros           | NO <sub>3</sub> |      |      |      |      | NO <sub>2</sub> |      |      |      |      | SO <sub>4</sub> |      |      |      |      |
|----------------------------|----------------------|-----------------|------|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|
|                            | Tiempo (h)           | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    |
| <b>Pb3</b>                 | <b>CV</b>            | 0.00            | 0.19 | 0.22 | 0.06 | 0.04 | 0.00            | 0.04 | 0.07 | 0.04 | 0.04 | 0.00            | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
|                            | <b>s</b>             | 0.00            | 2.02 | 2.11 | 0.85 | 0.46 | 0.00            | 0.86 | 1.00 | 0.58 | 0.58 | 0.00            | 0.00 | 0.58 | 1.31 | 1.53 |
|                            | <b>s<sup>2</sup></b> | 0.00            | 4.08 | 4.46 | 0.72 | 0.21 | 0.00            | 0.73 | 1.00 | 0.33 | 0.33 | 0.00            | 0.00 | 0.33 | 1.71 | 2.33 |
| <b>Cb3</b>                 | <b>CV</b>            | 0.00            | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.00            | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.00            | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
|                            | <b>s</b>             | 0.00            | 0.4  | 0.92 | 0.78 | 0.92 | 0.00            | 0.00 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.00            | 1.00 | 1.73 | 1.65 | 0.58 |
|                            | <b>s<sup>2</sup></b> | 0.00            | 0.16 | 0.85 | 0.6  | 0.85 | 0.00            | 0.00 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 0.00            | 1.00 | 3.00 | 2.72 | 0.33 |
| <b>Rb3</b>                 | <b>CV</b>            | 0.05            | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.03            | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.05            | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
|                            | <b>s</b>             | 1.37            | 1.51 | 0.79 | 0.35 | 1.19 | 1.00            | 1.53 | 1.08 | 1.06 | 1.65 | 1.15            | 1.52 | 1.53 | 1.53 | 1.53 |
|                            | <b>s<sup>2</sup></b> | 1.89            | 2.29 | 0.62 | 0.12 | 1.42 | 1.00            | 2.33 | 1.16 | 1.12 | 2.72 | 1.33            | 2.31 | 2.33 | 2.33 | 2.33 |
| <b>Rb3<br/>reutilizada</b> | <b>CV</b>            | 0.00            | 0.03 | 0.15 | 0.03 | 0.05 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.05 | 0.00            | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.01 |
|                            | <b>s</b>             | 0.00            | 0.38 | 1.68 | 0.58 | 0.46 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.58 | 0.58 | 0.00            | 1.15 | 1.15 | 0.00 | 1.15 |
|                            | <b>s<sup>2</sup></b> | 0.00            | 0.14 | 2.81 | 0.33 | 0.21 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.33 | 0.33 | 0.00            | 1.33 | 1.33 | 0.00 | 1.33 |

*Nota:* Se determinó el coeficiente de variación (CV), desviación estándar (s) y varianza (s<sup>2</sup>) de las tres mediciones de concentración efectuadas.



*Análisis estadístico básico de las concentraciones obtenidas durante las pruebas realizadas a escala piloto en el reactor tipo Batch con lecho fijo, utilizando Rb3*

| Parámetros     |      |      |      | pH              |      |      |      |      |      | T               |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tiempo (h)     | 0    | 1    | 2    | 3               | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   |
| CV             | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| s              | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 1.15 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| s <sup>2</sup> | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00            | 1.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Parámetros     |      |      |      | PO <sub>4</sub> |      |      |      |      |      | P               |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Tiempo (h)     | 0    | 1    | 2    | 3               | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   |
| CV             | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.2             | 0.09 | 0.04 | 0.01 | 0.09 | 0.00 | 0.00            | 0.05 | 0.02 | 0.16 | 0.09 | 0.08 | 0.00 | 0.1  | 0.00 |
| s              | 0.00 | 0.10 | 0.06 | 0.82            | 0.49 | 0.15 | 0.06 | 0.44 | 0.00 | 0.00            | 0.06 | 0.06 | 0.23 | 0.15 | 0.10 | 0.00 | 0.15 | 0.00 |
| s <sup>2</sup> | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.67            | 0.24 | 0.02 | 0.00 | 0.19 | 0.00 | 0.00            | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| Parámetros     |      |      |      | NO <sub>3</sub> |      |      |      |      |      | NO <sub>2</sub> |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Tiempo (h)     | 0    | 1    | 2    | 3               | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   | 0               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   |
| CV             | 0.00 | 0.07 | 0.05 | 0.02            | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.07 | 0.02 | 0.00            | 0.08 | 0.03 | 0.04 | 0.00 | 0.14 | 0.03 | 0.06 | 0.03 |
| s              | 0.00 | 1.10 | 0.79 | 0.21            | 0.12 | 0.40 | 1.76 | 1.31 | 0.45 | 0.00            | 1.15 | 0.58 | 0.58 | 0.00 | 1.65 | 0.58 | 1.15 | 0.58 |
| s <sup>2</sup> | 0.00 | 1.21 | 0.63 | 0.04            | 0.01 | 0.16 | 3.10 | 1.70 | 0.20 | 0.00            | 1.33 | 0.33 | 0.33 | 0.00 | 2.72 | 0.33 | 1.33 | 0.33 |
| Parámetros     |      |      |      | SO <sub>4</sub> |      |      |      |      |      |                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Tiempo (h)     | 0    | 1    | 2    | 3               | 4    | 5    | 6    | 20   | 24   |                 |      |      |      |      |      |      |      |      |

|                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>CV</b>            | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| <b>s</b>             | 0.00 | 1.65 | 1.00 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 1.53 | 1.65 | 1.15 |
| <b>s<sup>2</sup></b> | 0.00 | 2.73 | 1.00 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 2.33 | 2.72 | 1.33 |

*Nota:* Se determinó el coeficiente de variación (CV), desviación estándar (s) y varianza (s<sup>2</sup>) de las tres mediciones de concentración efectuadas.